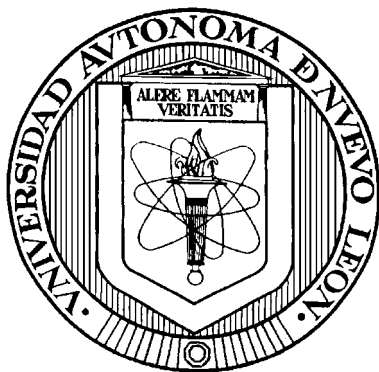


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



*DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AGUA MEDIANTE
EL USO DE MATERIALES CERÁMICOS*

Por

JUAN CARLOS LUNA URZÚA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con orientación en
Ingeniería Cerámica**

05 de Octubre del 2006

Resumen

I.Q. Juan Carlos Luna Urzúa

Fecha de Graduación: Diciembre 2006

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio:

DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA
DEL AGUA MEDIANTE EL USO DE
MATERIALES CERÁMICOS

Número de páginas: 110

Candidato para el grado de Maestro en
Ciencias con Orientación en Ingeniería
Cerámica

Área de Estudio: Ciencias Exactas

El $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ es un conocido fotocatalizador altamente activo en la conversión del agua. En base a que la estructura del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ es similar al $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, se estableció la hipótesis de que este compuesto podría ser un buen candidato para llevar a cabo la descomposición fotocatalítica del agua. Asimismo se propuso que la sustitución de un Ti^{4+} por Zr^{4+} en la red estructural del hexatitanato de sodio para formar al compuesto $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$, también podría influir en sus propiedades fotocatalíticas.

Los materiales fueron preparados tanto por reacción en estado sólido como por el método sol-gel, y caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía UV-Visible, Análisis Textural por el método BET y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Los titanatos mencionados fueron utilizados como fotocatalizadores en la reacción de descomposición del agua con luz ultravioleta-visible, con y sin RuO_2 usado como cocatalizador. En este estudio, se determinó que el $\text{RuO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ preparado por el método sol-gel presentó mayor actividad fotocatalítica que el correspondiente $\text{RuO}_2/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. La sustitución de un átomo de Zr^{4+} por uno de Ti^{4+} en la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ favoreció la estabilización de la estructura de túneles rectangulares de esta fase obtenida mediante la síntesis por sol-gel. Por otro lado, la fase de titanato de bario y litio $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ preparada por ambos métodos presentó baja actividad en la conversión del agua.

Se determinó que el método de síntesis también influyó en las propiedades fotocatalíticas de los titanatos en estudio. Los materiales preparados por estado sólido presentaron mayor actividad fotocatalítica que los obtenidos por sol-gel. De los materiales preparados por sol-gel, aquellos que fueron calcinados a 800°C presentaron mayor actividad que los calcinados a 600°C .

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	2
1.1.1 Aplicaciones de la Fotocatálisis.....	2
1.1.2 Criterios Termodinámicos para la Descomposición del Agua.....	2
1.1.3 Principios Básicos.....	4
1.1.4 Cocatalizadores.....	7
1.2 ÓXIDOS CERÁMICOS CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.....	8
1.2.1 Configuración Electrónica.....	8
1.2.2 Estructura Cristalina.....	11
1.2.3 Óxido de Titanio.....	12
1.2.4 Perovskitas Simples.....	14
1.2.5 Compuestos Laminares.....	16
1.2.6 Compuestos con Estructuras de Túneles.....	18

Capítulo	Página
1.3 HIPÓTESIS.....	23
1.4 OBJETIVOS.....	23
1.5 METAS.....	24
1.6 ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	24
2. <u>EXPERIMENTAL</u>.....	26
2.1 OBTENCIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS.....	26
2.1.1 Condiciones de Preparación de los Materiales Cerámicos.....	27
2.1.2 Reacción en Estado Sólido.....	28
2.1.3 Método Sol-Gel.....	30
2.1.4 Adición de RuO ₂	34
2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	35
2.2.1 Difracción de Rayos X en Polvos.....	35
2.2.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	36
2.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	37
2.3.1 Análisis Textural por el Método BET.....	37
2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	38
2.4 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.....	38
2.4.1 Sistema de Reacción.....	39

Capítulo	Página
2.4.2 Fuente de Radiación.....	40
2.4.3 Pruebas Fotocatalíticas.....	40
2.4.4 Análisis de H ₂ y O ₂	41
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	43
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS.....	43
3.1.1 Titanato de Bario y Litio (Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀).....	44
3.1.2 Titanato de Sodio (Na ₂ Ti ₆ O ₁₃).....	46
3.1.3 Titanato de Sodio y Zirconio (Na ₂ ZrTi ₅ O ₁₃).....	48
3.2 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.....	52
3.3 ANÁLISIS TEXTURAL POR EL MÉTODO BET.....	53
3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	54
3.4.1 Titanato de Bario y Litio (Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀).....	54
3.4.2 Titanato de Sodio (Na ₂ Ti ₆ O ₁₃).....	55
3.4.3 Titanato de Sodio y Zirconio (Na ₂ Ti ₅ ZrO ₁₃).....	56
3.5 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.....	57
3.5.1 Curvas de Calibración.....	58
3.5.2 Titanato de Bario y Litio(Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀).....	59
3.5.3 Titanato de Sodio (Na ₂ Ti ₆ O ₁₃).....	63
3.5.4 Titanato de Sodio y Zirconio (Na ₂ ZrTi ₅ O ₁₃).....	69

3.5.5 Análisis Comparativo de la Actividad Fotocatalítica de Compuestos con Estructura de Túneles Rectangulares.....	71
4. <u>CONCLUSIONES</u>	76
<u>Referencias</u>	81
 <u>APÉNDICE 1</u>	
A1. REACTOR FOTOCATALÍTICO PARA LA CONVERSIÓN DEL AGUA	88
A1.1 FUENTES DE RADIACIÓN.....	88
A1.1.1 Radiación Solar.....	88
A1.1.2 Fuentes de Radiación artificial.....	91
A1.2 MODELADO DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS.....	93
A1.3 REACTORES EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN FOTOCATÁLISIS.....	96
A1.3.1 Reactores de Radiación Externa.....	96
A1.3.2 Reactores de Radiación Interna.....	98
A1.4 MEDICIÓN Y MUESTREO DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.....	100

A1.5 ELEMENTOS SECUNDARIOS DE UN FOTOREACTOR PARA LA CONVERSIÓN DEL AGUA.....	102
A1.6 ADAPTACIÓN DE UN REACTOR CON CELDA DE INMERSIÓN Y SISTEMA DE ANÁLISIS DE GASES EN LÍNEA.....	103
A1.6.1 Descripción de los elementos del Reactor.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1.- Esquema de una celda fotoelectroquímica.....	3
1.2.- Esquema del proceso de fotoinducción de un catalizador, y movimiento de los portadores de carga a través de la red cristalina.....	5
1.3.- Esquema de la estructura de bandas del TiO_2 , y potenciales de oxidación y reducción en reacciones fotocatalíticas comunes.....	6
1.4.- Esquema básico de los sitios activos en el fotosistema $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3$	7
1.5.- Esquema de los niveles energéticos que frecuentemente dominan los bordes de valencia y conducción en diversos grupos de compuestos con propiedades fotocatalíticas.....	10
1.6.- Estructura cristalina del TiO_2	12
1.7.- Estructura cristalina del SrTiO_3	14
1.8.- Estructura cristalina del BaTi_4O_9	19
1.9.- Estructura cristalina del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	20
1.10.- Estructura cristalina del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	21

Figura	Página
2.1.- Esquema de síntesis por reacción en estado sólido.....	29
2.2.- Esquema de la síntesis por el método sol-gel.....	33
2.3.- Esquema de reactor de radiación externa.....	39
3.1.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de bario y litio preparado por reacción en estado sólido.....	44
3.2.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de bario y litio preparado por el método sol-gel a pH 3, y calcinado a 600°C y 800°C...	45
3.3.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de bario y litio preparado por el método sol-gel a pH 9, y calcinado a 600°C y 800°C...	46
3.4.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de sodio preparado por reacción en estado sólido.....	47
3.5.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de sodio preparado por el método sol-gel a pH 9, y calcinado a 600°C y 800°C...	48
3.6.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de sodio y zirconio preparado por estado sólido a diferentes temperaturas.....	49
3.7.- Diagrama de difracción de rayos X del zirconato de sodio preparado por estado sólido a 1250 °C, y la mezcla de zirconato de sodio y TiO ₂ tratada a 1100 °C.....	50
3.8.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de sodio y zirconio preparado por el método sol-gel a pH 9 y calcinado a 600°C y 800°C....	51

Figura	Página
3.9.- Micrografías del fotosistema titanato de bario y litio impregnado con 1% de RuO_2	55
3.10.- Micrografías del fotosistema titanato de sodio impregnado con 1% de RuO_2	56
3.11.- Micrografías del fotosistema titanato de sodio y zirconio impregnado con 1% de RuO_2	57
3.12.- Curvas de calibración del cromatógrafo de gases utilizado en las pruebas fotocatalíticas (cantidad de gas dentro del reactor vs. intensidad de pico) para H_2 (a) y O_2 (b).....	58
3.13.- Actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio preparado por estado sólido a 1250°C	60
3.14.- Actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio preparado por sol-gel a pH 3 e impregnado con 1% de RuO_2	61
3.15.- Actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio preparado por sol-gel a pH 9.....	62
3.16.- Actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio preparado por sol-gel a pH 9 e impregnado con 1% de RuO_2	63
3.17.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio preparado por estado sólido.....	65

Figura	Página
3.18.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio sin cocatalizador, preparado por sol-gel a pH 9.....	66
3.19.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio impregnado con 1% de RuO ₂	67
3.20.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio impregnado con 10% de RuO ₂	68
3.21.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio y zirconio preparado por sol-gel a pH 9.....	69
3.22.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio y zirconio impregnado con 1% de RuO ₂	70
3.23.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio y zirconio preparado por sol-gel a pH 9 e impregnado con 10% de RuO ₂	71
A1.1.- Arreglos geométricos de reactores de radiación externa comúnmente utilizados en fotocatálisis heterogénea con fase líquida.....	97
A1.2.- Arreglos geométricos de reactores de radiación interna comúnmente utilizados en fotocatálisis heterogénea con fase líquida.....	100
A1.3.- Esquema de una lámpara de mercurio de alta presión SenLights modelo HL400E-L (izquierda) y su espectro de emisión (derecha). Cortesía de SenLights Co.....	104
A1.4.- Esquema del reactor con celda de inmersión.....	105

Figura	Página
A1.5.- Esquema de conexiones de una bomba de pistón de vidrio.	106
A1.6.- Esquema del sistema para la medición de productos de reacción.	107
A1.7.- Detalles para la construcción del sistema para la medición de productos de reacción.....	108
A1.8.- Esquemas de las regiones primarias de aislamiento del sistema de recirculación.....	109

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1.1.- Parámetros de celda de los compuestos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	22
2.1.- Materiales probados en la descomposición fotocatalítica del agua.	27
2.2.- Reactivos utilizados en la síntesis por reacción en estado sólido....	28
2.3.- Reactivos utilizados en la síntesis por el método sol-gel.....	30
3.1.- Bordes de absorción obtenidos por espectroscopía UV-visible, y cálculo de bandas de energía prohibida de los materiales cerámicos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ preparados por reacción en estado sólido y por el método sol-gel.....	52
3.2.- Análisis de área superficial por el método BET de los materiales cerámicos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ preparados por reacción en estado sólido y por el método sol-gel.....	53
3.3.- Parámetros de las curvas de calibración del cromatógrafo de gases en línea con el reactor fotocatalítico de radiación externa.....	59

3.4- Velocidades de formación aparente de H_2 y O_2 en la descomposición fotocatalítica del agua, mediante el uso de compuestos con estructura de túneles preparados por estado sólido y sol-gel.....	72
3.5.- Relación molar H_2/O_2 en la descomposición fotocatalítica del agua mediante el uso de materiales con estructura de túneles rectangulares preparados por estado sólido y sol-gel.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS

Símbolo	Descripción
KJ	kilojoules
Ka	constante de equilibrio
°C	grados centígrados
eV	electrón voltios
SHE	potencial estándar del agua
V	voltios
nm	nanómetros
μmol	micromoles
UV	ultravioleta
μm	micrómetros
m ²	metros cuadrados
g	gramos
h	horas
mm	milímetros
ton	toneladas
cm ²	centímetros cuadrados

Símbolo	Descripción
min	minutos
mL	mililitros
rpm	revoluciones por minuto
λ	longitud de onda
θ	ángulo
s	segundos
E_g	banda de energía prohibida
ϕ_{ext}	diámetro externo
psia	libras por pulgada cuadrada (presión absoluta)
W	vatios
cm	centímetros
kPa	kilopascales
m	metros
mA	miliamperes
JCPDS	<i>joint committe on powder diffraction standard</i>
u.a.	unidades arbitrarias
P_{min}	presión mínima
P_{max}	presión máxima
M_{min}	moles a la presión mínima

Símbolo	Descripción
M_{\max}	moles a la presión máxima
m	pendiente
t	tiempo
r_i	radio iónico
\AA	Ángstrom
K	kelvin
J	joules
Km^2	Kilómetros cuadrados
LVREA	velocidad local de absorción de fotones
RTE	ecuación de transferencia radiativa
κ_λ	constante de absorción
σ_λ	constante de dispersión
$\underline{\Omega}$	dirección de propagación
A	amperes
h	constante de plank
ν	frecuencia
BC	banda de conducción
BV	banda de valencia
psi	libras por pulgada cuadrada (presión manométrica)
torr	torricellis

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En aras de contribuir a la búsqueda de fuentes alternas de energía, el presente trabajo pretende apoyarse en las bases científicas que sustentan a la Descomposición Fotocatalítica del Agua en H_2 y O_2 , área de investigación que durante las últimas tres décadas ha sido explorada casi exclusivamente por ciertos grupos de Japón, donde la ausencia de reservas energéticas la ha convertido en una línea de investigación prioritaria.

Esta tesis se ha dividido en cuatro capítulos. En este capítulo se presentan los fundamentos de la fotocatalisis, un resumen de la evolución científica alrededor de la descomposición fotocatalítica del agua y el análisis literario de los compuestos isoestructurales $Na_2Ti_6O_{13}$, $Na_2ZrTi_5O_{13}$ y $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$. Además del estudio de las propiedades fotocatalíticas de los materiales mencionados, en este trabajo se pretende ampliar nuestro conocimiento en torno al diseño de reactores fotocatalíticos para la descomposición de agua y el análisis cuantitativo de los productos de reacción, y en este sentido promover la continuidad a esta línea de investigación en trabajos futuros.

1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

1.1.1 Aplicaciones de la Fotocatálisis

A través de las reacciones fotocatalíticas se han abordado múltiples problemas relacionados con la conservación del medio ambiente. Dentro de sus aplicaciones se encuentran la eliminación de gases de invernadero tales como el SO_x y el NO_x, la reducción de metales pesados disueltos en aguas residuales y la degradación de agentes contaminantes como son los compuestos orgánicos clorados. Asimismo, este tipo de reacciones son empleadas en la descomposición del agua para la generación de H₂ y O₂, principalmente para ser utilizados como fuente de energía en celdas de combustible.

1.1.2 Criterios Termodinámicos para la Descomposición del Agua

Algunas de las técnicas para llevar a cabo la disociación del agua aprovechan la energía térmica, ultrasónica, electrolítica o fotolítica. Desafortunadamente, para activar la reacción $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, se requiere de un gran incremento de energía libre positiva (238 kJ/mol); sin mencionar que por su baja constante de equilibrio presenta bajos grados de conversión.

En vista de las barreras termodinámicas inherentes a la descomposición del agua, se han buscado otras tecnologías que permitan activar esta reacción de forma eficiente y a un costo razonable, para ser aprovechada como fuente de energía.

De acuerdo a Fujishima [1], a finales de la década de los 1960's, en Japón, un grupo de investigación encabezado por Honda, desarrolló una celda fotoelectroquímica capaz de descomponer el agua en H_2 y O_2 (figura 1.1). La celda estaba constituida por un contraelectrodo de Pt (a), y un electrodo de TiO_2 (b) que al ser irradiado con luz UV (c), originó un flujo de corriente a través de un circuito externo. La dirección de la corriente reveló que la reacción de oxidación (formación de O_2) ocurrió en el electrodo de TiO_2 , mientras que la reacción de reducción (formación de H_2) ocurrió en el electrodo de Pt.

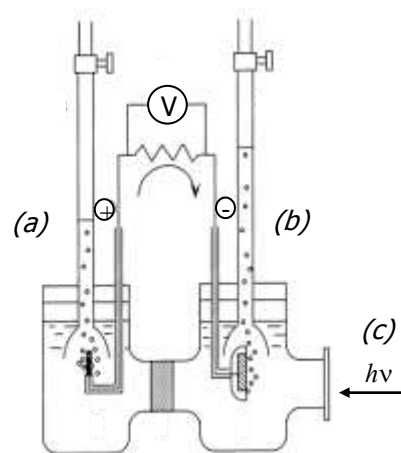


Figura 1.1.- Esquema de una celda fotoelectroquímica.

1.1.3 Principios Básicos

En vista de los problemas inherentes a la fabricación de celdas fotoelectroquímicas, se desarrolló una variante del método para transformar la energía radiante en energía química. Éste consiste en sustituir ambos electrodos de la celda por un sistema fotocatalítico de partículas semiconductoras dispersas en un medio acuoso, el cual es irradiado con luz en la región UV-visible. Cada partícula está constituida esencialmente por un fotoánodo y un fotocátodo sin la necesidad de adaptar un circuito externo [2]. La técnica antes mencionada es conocida como fotocátalisis heterogénea en fase líquida.

La fotocátalisis es un proceso mediante el cual un material semiconductor, es capaz de absorber energía igual o superior a su banda de energía prohibida. Esta interacción provoca que los electrones de valencia del catalizador migren a la banda de conducción, favoreciendo así la formación de pares hueco-electrón (figura 1.2). Estos portadores de carga son capaces de moverse a través de la red cristalina hasta recombinarse *(a)* y *(b)*, o bien participar en reacciones redox cercanas a la superficie *(c)* y *(d)*.

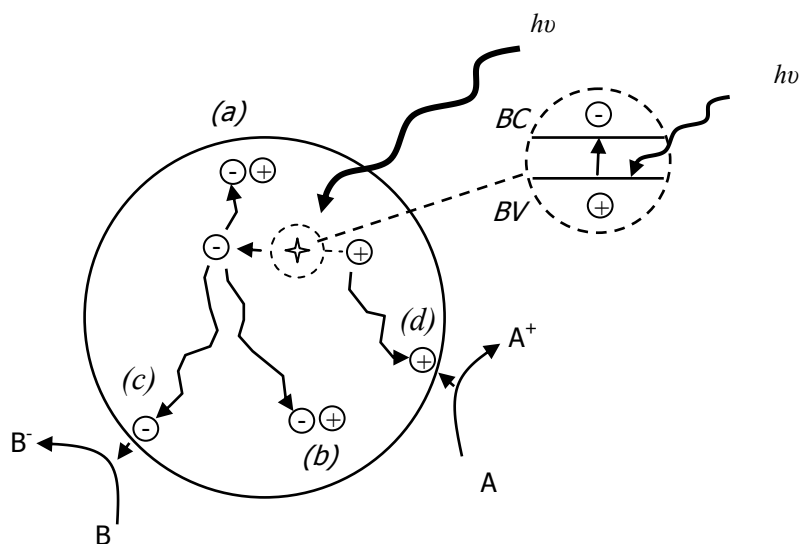


Figura 1.2.- Esquema del proceso de fotoinducción de un catalizador, y movimiento de los portadores de carga a través de la red cristalina.

Para activar la descomposición del agua mediante la fotoinducción de un catalizador, sin aplicar un voltaje externo, es necesario un movimiento de huecos (portadores de carga positiva) con una diferencia de potencial superior a 1.23 eV (figura 1.3) dictada por el potencial estándar del agua (SHE) [3]. Asimismo, el nivel de la banda de conducción del catalizador (a) debe ser más negativo que el potencial de reducción del agua para formar hidrógeno, y el nivel de banda de valencia (b) más positivo que el potencial de oxidación del agua para formar oxígeno [1].

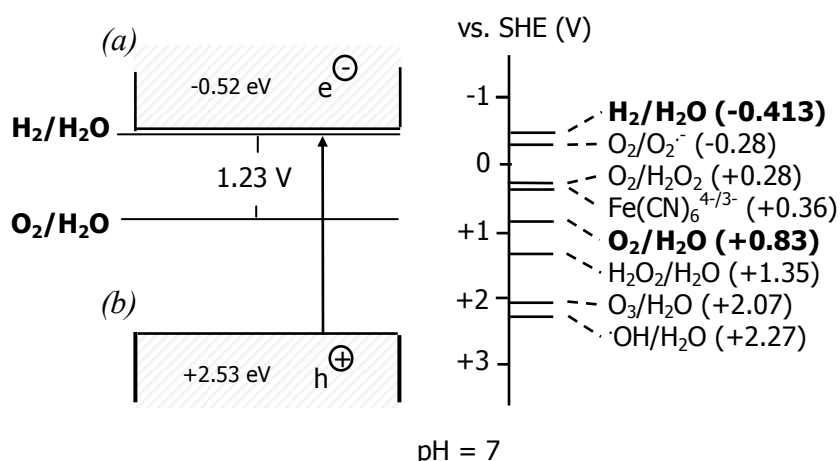


Figura 1.3.- Esquema de la estructura de bandas del TiO_2 , y potenciales de oxidación y reducción en reacciones fotocatalíticas comunes.

Si bien los criterios señalados anteriormente son termodinámicamente necesarios, no son suficientes para activar la descomposición fotocatalítica del agua, ya que existen otros parámetros que influyen en la eficiencia de conversión como son la estructura cristalina y la cinética de la reacción, sin mencionar las propiedades microestructurales tales como, el grado de cristalinidad del catalizador, el área superficial específica y sus propiedades texturales. Además, la complejidad de los sistemas de reacción también se ve afectada por las condiciones de reacción tales como la cantidad de catalizador disperso, el período de iluminación, la longitud de onda de la fuente de radiación, la distribución espacial de la radiación y las propiedades ópticas del medio.

1.1.4 Cocatalizadores

En la actualidad, se han estudiado una gran variedad de óxidos capaces de oxidar el agua a O_2 ; sin embargo, muy pocos poseen propiedades reductoras para la generación de H_2 simultáneamente. Algunas de las causas de este comportamiento son el bajo potencial de reducción, característico de una gran cantidad de óxidos comparado con el potencial de reducción del agua; y por otro lado el efecto de recombinación entre el H_2 y O_2 ante la proximidad de los sitios oxidantes y reductores [1].

Para favorecer la reacción de reducción del agua, algunos autores utilizan materiales dispersos sobre la superficie del fotocatalizador, que poseen un potencial de reducción más negativo que el del agua. Dichos materiales se denominan cocatalizadores y su función es modificar las propiedades superficiales del fotocatalizador y proporcionar sitios activos para la reducción de agua a H_2 en la conversión del agua (figura 1.4).

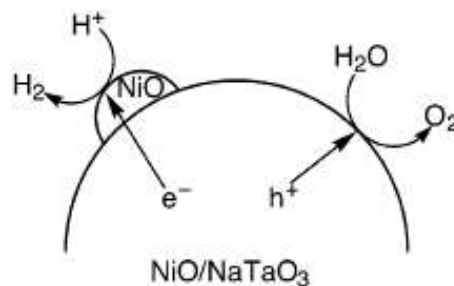


Figura 1.4.- Esquema básico de los sitios activos en el fotosistema $NiO/NaTaO_3$.

Los cocatalizadores más comúnmente utilizados son NiO, Pt, y RuO₂. No obstante, otros metales de transición también han sido implementados; particularmente los de mayor grado de ocupación electrónica en los orbitales *d* tales como Co, Rh, Ir, Pd, Au y Cu [4, 5].

Los cocatalizadores se adicionan comúnmente vía húmeda (0.1-5% en peso). Tras la eliminación de los solventes, el cocatalizador precipita sobre la superficie del catalizador en forma de nódulos, y en ocasiones en los espacios interlaminares o túneles formados por la red cristalina [5]. Se ha visto que al agregar cantidades excesivas de cocatalizador, la actividad de los catalizadores tiende a disminuir; mientras que una distribución homogénea de los nódulos favorece la actividad fotocatalítica.

1.2 ÓXIDOS CERÁMICOS CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

1.2.1 Configuración Electrónica

El objetivo principal en las investigaciones actuales es el diseño apropiado de fotosistemas en los cuales H₂ y O₂ sean producidos simultáneamente [6]. Sin embargo, pocos trabajos han confirmado la evolución fotocatalítica de H₂ y O₂ en cantidades estequiométricas a causa del severo problema de la producción de O₂ [7].

Generalmente, los óxidos con propiedades fotocatalíticas presentan bordes de banda de valencia constituidos principalmente por orbitales O 2*p*. Estos bordes son suficientemente profundos (cerca de +3 V, SHE) para oxidar el agua a O₂ [4].

Materiales como el CdS y CdSe poseen bandas de energía prohibida suficientemente pequeñas para absorber la luz visible, y sus bandas de conducción y de valencia tienen el potencial para participar en múltiples reacciones redox. Sin embargo, no son estables para la oxidación del agua ya que los aniones S²⁻ y Se²⁻ son más susceptibles a la oxidación, favoreciendo así la fotocorrosión del material semiconductor [8, 9].

a) Grupos d^0 y d^{10}

Una gran cantidad de trabajos indican que ciertos óxidos de elementos de transición con configuración d^0 , particularmente Ti, Zr, Nb, y Ta exhiben propiedades fotocatalíticas. Los metales de transición, son elementos que poseen orbitales d o f parcialmente llenos en cualquiera de sus estados comunes de oxidación.

Los elementos con configuración d^0 generalmente se encuentran coordinados octaédricamente y poseen un bajo grado de ocupación electrónica en los orbitales d . Estos niveles energéticos suelen dominar el borde de conducción de los materiales con propiedades fotocatalíticas (figura 1.5).

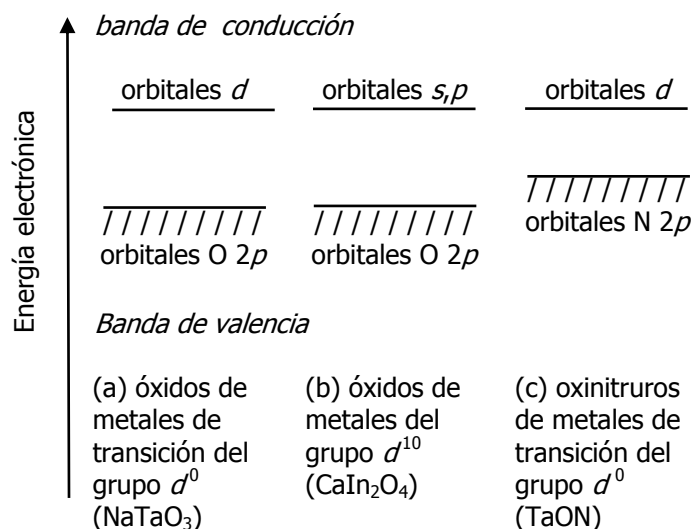


Figura 1.5.- Esquema de los niveles energéticos que frecuentemente dominan los bordes de valencia y conducción en diversos grupos de compuestos con propiedades fotocatalíticas [2].

Se ha visto que los metales de transición con orbitales d parcialmente ocupados, no favorecen la actividad fotocatalítica. Este comportamiento se ha atribuido a la formación de bandas de conducción de mayor complejidad, dando como resultado bandas de energía prohibida por debajo de 1.23 eV, motivo por el cual no son aplicados directamente a la descomposición del agua.

Recientemente se ha reportado otra serie de óxidos semiconductores basados en un grupo de elementos con configuración d^{10} , el cual está

conformado por Ga, In, Sn y Sb. Estos elementos tienen la capa *d* externa completamente llena. Algunos de estos compuestos han presentado actividad fotocatalítica al ser irradiados con luz visible.

1.2.2 Estructura Cristalina

Se ha observado que ligeras alteraciones en la estructura cristalina pueden modificar las propiedades fotofísicas y fotocatalíticas de los materiales. Tanto la sustitución de cationes multivalentes como el empleo de elementos con adecuadas combinaciones de radios iónicos, han contribuido a reducir el borde de absorción de ciertos compuestos e incrementar la movilidad de los portadores de carga.

La actividad fotocatalítica de los materiales altamente cristalinos prácticamente libres de defectos está gobernada principalmente por su área superficial [10]. Los defectos estructurales en los materiales cristalinos pueden actuar como centros de recombinación capaces de disminuir la movilidad de los pares hueco-electrón. Se ha visto que la supresión del efecto de recombinación parece ser más dominante en la actividad fotocatalítica que el incremento en el área superficial y la disminución en el tamaño de partícula [11]. En este sentido, las áreas superficiales grandes no garantizan por si mismas alta actividad para materiales con deficiencias cristalinas [12]. Asimismo, se ha observado que la

combinación de alta cristalinidad y finura de las partículas semiconductoras puede incrementar la eficiencia de conversión [10].

Como se verá en la siguiente sección, las nuevas estrategias para la búsqueda de nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas incorporan el uso de métodos de síntesis alternativos que permitan obtener materiales altamente cristalinos, así como áreas superficiales grandes y microestructuras especiales.

1.2.3 Óxido de Titanio

La descomposición fotocatalítica del agua ha evolucionado considerablemente a lo largo de los últimos 20 años. Los reportes literarios van desde el ya conocido TiO_2 hasta compuestos binarios y ternarios con estructuras tipo perovskita, laminares y de túneles. La principal estrategia de estudio, como se mencionó anteriormente, ha sido la sustitución de cationes multivalentes y el uso de elementos con radios iónicos apropiados.

El TiO_2 (figura 1.6) ha sido estudiado ampliamente con luz

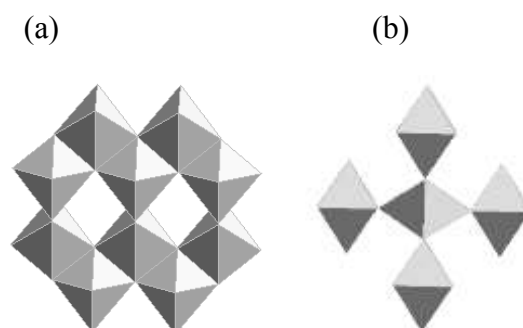


Figura 1.6.- Estructura cristalina del TiO_2 : (a) anatasa, (b) rutilo.

visible en múltiples reacciones redox. La anatasa es una conocida fase activa, y sus propiedades fotocatalíticas se han atribuido en parte a que su borde de absorción se presenta a 394 nm, muy cerca del límite de la región del visible.

El grupo de Fujishima [13] dirigió uno de los primeros estudios basados en fotosistemas de Pt/TiO₂. En él se confirmó que los sitios activos para la reducción del agua a H₂ se encontraban en los nódulos de Pt depositados en la superficie del TiO₂.

El sistema Pt/TiO₂ fue retomado por el grupo de Arakawa [14] quien reportó baja actividad fotocatalítica al irradiar el material con luz UV (H₂: 1 μmol/h; O₂: 0 μmol/h). Por otro lado, se observó que al adicionar cierta cantidad de Na₂CO₃ se producían cantidades importantes de H₂ y O₂ (H₂: 568 μmol/h; O₂: 287 μmol/h).

Al igual que el Ti⁴⁺, el Zr⁴⁺ pertenece al grupo 4 de la tabla periódica. Sin embargo, existen pocos trabajos basados en compuestos de Zr⁴⁺; esto posiblemente es influenciado por la naturaleza refractaria del ZrO₂ y su dificultad para formar compuestos por el método cerámico tradicional. Entre los trabajos reportados se encuentra el de Arakawa [15] quien determinó una actividad superior para el ZrO₂ (H₂: 72 μmol/h; O₂: 36 μmol/h) comparada con la del fotosistema Pt/TiO₂ (H₂: 4 μmol/h; O₂: 2 μmol/h).

1.2.4 Perovskitas Simples

El primer material con estructura perovskita (figura 1.7) que presentó propiedades fotocatalíticas en la conversión del agua fue el NiO/SrTiO_3 . En este estudio, el grupo de Domen [16, 17] encontró que la actividad fotocatalítica en fase líquida fue tres veces superior a la reacción en fase gas; adicionalmente propuso un mecanismo para la fotodescomposición del agua.

Se ha observado que ciertos óxidos basados en Ta y Nb con estructura tipo perovskita, presentan actividad fotocatalítica en la conversión del agua al ser irradiados con luz UV. Este fenómeno se atribuye a que sus estructuras están formadas por cadenas o láminas de octaedros constituidos por NbO_6 o TaO_6 , las cuales favorecen la deslocalización de los portadores de carga [18].

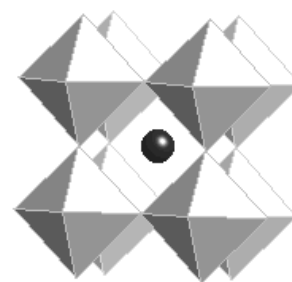


Figura 1.7.- Estructura cristalina del SrTiO_3

El grupo de Kudo [2] estudió la familia ATaO_3 ($A = \text{Li}, \text{Na}$ y K) con estructura tipo perovskita y reportó el orden de actividad $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$. Al adicionar NiO como cocatalizador la actividad se incrementó; sin embargo, el orden de actividad cambió a $\text{Na} > \text{Li} > \text{K}$. La máxima actividad para la

descomposición del agua al ser irradiado con luz UV la presentó el sistema NiO/NaTaO₃ (H₂: 2180 μmol/h; O₂: 1100 μmol/h).

Recientemente, el grupo de Kudo [19] reportó que al sustituir 2% molar de Na⁺ por La³⁺ en el sistema NiO/NaTaO₃, la actividad fotocatalítica se incrementó notablemente (H₂: 19800 μmol/h; O₂: 9660 μmol/h). Este comportamiento fue atribuido principalmente al aumento en el área superficial. La presencia de La³⁺ en las fronteras de grano dio como resultado la formación de partículas altamente cristalinas de 0.1-0.7 μm, con una microestructura que permitió una mejor separación de los sitios activos. Cabe mencionar que en el compuesto no dopado se obtuvieron partículas de 2-3 μm.

El grupo de Ishihara [20] estudió el efecto del dopaje en el sistema NiO/KTaO₃. En este estudio se encontró que el dopaje con Zr⁴⁺ indujo mayor actividad fotocatalítica (H₂: 93.5 μmol/h; O₂: 42.1 μmol/h) al ser irradiado con luz visible. En ausencia de dopaje se registró menor eficiencia para la formación de productos de reacción (H₂: 4.5 μmol/h; O₂: 0 μmol/h).

El grupo de Zou [18, 21] estudió las familias MIn_{0.5}Nb_{0.5}O₃ y MCo_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (M= Ca, Sr y Ba) con luz visible. En este trabajo, se determinaron los siguientes órdenes de actividad Ca>Ba>Sr, y Ba>Ca>Sr respectivamente. El sistema Pt/CaIn_{0.5}Nb_{0.5}O₃ presentó la actividad mas alta en presencia de CH₃OH

(H₂: 1.37 μmol/h); sin embargo, aún no se ha esclarecido si efectivamente ocurre la descomposición del agua o la degradación del metanol.

En vista de las propiedades fotocatalíticas reportadas para el NaTaO₃ para la conversión del agua, el grupo de Torres-Martínez [22,23] estudió la familia ATaO₃ (A= Li, Na y K) en la degradación fotocatalítica del azul de metileno. Los compuestos preparados por el método sol-gel exhibieron el orden de actividad Li>Na>K.

1.2.5 Compuestos Laminares

Uno de los compuestos laminares mas ampliamente estudiados por el grupo de Domen [24] ha sido el NiO/K₄Nb₆O₁₇. Su alta eficiencia al ser expuesto a luz UV (H₂: 1837 μmol/h; O₂: 850 μmol/h) se atribuyó a sus propiedades de hidratación y la presencia de finas partículas de NiO depositadas en los espacios interlaminares cercanos a la superficie. Es en estos espacios donde se determinó que ocurrió la descomposición del agua.

El grupo de Domen [7] estudió la actividad fotocatalítica de otros compuestos con estructura perovskita laminar, los cuales fueron preparados por estado sólido utilizando reactivos en cantidades estequiométricas. Entre ellos están los compuestos de la familia A₂La₂Ti₃O₁₀ (A= K, Rb y Cs) con un

orden de actividad $\text{Rb} > \text{Cs} > \text{K}$. El sistema $\text{NiO/Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ presentó mayor actividad (H_2 : 869 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 430 $\mu\text{mol/h}$) al ser irradiado con luz UV en presencia de AOH. De los compuestos probados, el $\text{NiO/K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ presentó la menor actividad (H_2 : 444 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 221 $\mu\text{mol/h}$). Asimismo, Domen [25] sintetizó el compuesto $\text{NiO/K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ por el método del complejo polimerizado y observó un incremento en la actividad (H_2 : 2186 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 1131 $\mu\text{mol/h}$) comparado con el compuesto sintetizado por reacción en estado sólido, el cual fue preparado con K^+ en exceso (H_2 : 1255 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 632 $\mu\text{mol/h}$). Este comportamiento se relacionó con el alto grado de cristalinidad obtenido por el método de química suave y el incremento en el área superficial.

El grupo de Kudo [26] estudió el efecto del polimorfismo en la actividad fotocatalítica del compuesto laminar BiVO_4 con estructura tipo *scheelite*. Se encontró un método para la síntesis selectiva de los polimorfos tetragonal y monoclinico, siendo este último el que presentó mayor actividad en presencia de Na_2CO_3 y AgNO_3 (O_2 : 226 $\mu\text{mol/h}$). Su respuesta a la luz visible fue atribuida a la transición de la banda de valencia formada por un orbital híbrido $\text{Bi } 6s - \text{O } 2p$ a la banda de conducción $\text{V } 3d$. Esta transición ocasionó la formación de una E_g de 2.4 eV poco común en compuestos basados en elementos con configuración d^0 . A su vez, el arreglo tetragonal presentó una transición de banda de $\text{O } 2p$ a $\text{V } 3d$ y una E_g de 2.9 eV.

El grupo de Kudo [27] estudió la influencia del Nb^{3+} y Ta^{3+} en las bandas de conducción, y la actividad fotocatalítica de las perovskitas laminares $\text{NiO/Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{NiO/Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; encontrando que el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ presentó la mayor actividad (H_2 : 1000 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 480 $\mu\text{mol/h}$). Su alta eficiencia se atribuyó principalmente a que el ángulo de enlace O-Ta-O es mas cercano a 180° que el de O-Nb-O. Lo anterior indica que la estructura del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ se acerca más a la de una perovskita ideal.

1.2.6 Compuestos con Estructura de Túneles

El grupo de Kudo [28] estudió la familia de compuestos $\text{NiO/ATa}_2\text{O}_6$ (A: Ca, Ba y Sr) con estructura de túneles cuadrangulares. Estos compuestos exhibieron el orden de actividad $\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Ba}$. El compuesto con mayor actividad (H_2 : 960 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 490 $\mu\text{mol/h}$) posee una banda de conducción más negativa que el resto, lo cual sugiere un alto potencial para la reducción de H_2 .

El grupo de Zou [29, 30] estudió el efecto de modificar el radio iónico en la serie de fotocatalizadores con estructura pirocloro $\text{Pt/Bi}_2\text{MNbO}_7$ (M = Al, Ga e In). Esta serie presentó el orden de actividad $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$, donde el Al^{3+} posee el radio iónico menor. Al compuesto con mayor actividad se agregaron $\text{CH}_3\text{OH/H}_2\text{O}$ (H_2 : 710 $\mu\text{mol/h}$; CO : 32 $\mu\text{mol/h}$) y $\text{CeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (O_2 : 25 $\mu\text{mol/h}$) como agentes de sacrificio. Asimismo, el grupo de Torres-Martínez [31, 32]

probó la familia Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ y Sm^{3+}) en la degradación del azul de metileno. En este trabajo, la mayor actividad la exhibió el $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$.

Por otro lado, el grupo de Inoue [33] trabajó con diversos titanatos de bario con la fórmula general $\text{Ba}_{2(n-1)}\text{Ti}_{4n+1}\text{O}_{10n}$ ($n = 2, 3$ y 4). El BaTi_4O_9 con estructura de túneles prisma pentagonales (figura 1.8) e impregnado con RuO_2 , presentó buenas propiedades para descomponer el agua al ser irradiado con luz visible (H_2 : $167 \mu\text{mol/h}$; O_2 : $78 \mu\text{mol/h}$). Sus propiedades fueron atribuidas a la presencia de momentos dipolares provocados por la formación de largos enlaces Ti-O y la consecuente distorsión de los octaedros TiO_6 . Los campos internos generados por los momentos dipolares, promueven la transferencia de las cargas fotoexcitadas que llevan a la formación de una superficie estable de radicales oxígeno.

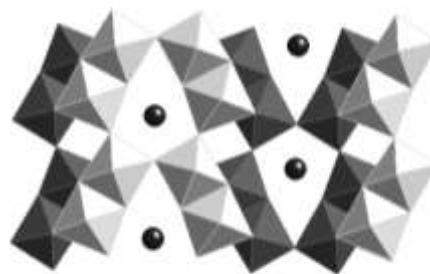


Figura 1.8.- Estructura cristalina del BaTi_4O_9 .

Por su parte el grupo de Kakijana [10] realizó la síntesis del $\text{RuO}_2/\text{BaTi}_4\text{O}_9$ por el método del complejo polimerizado (método de química suave) y obtuvo una mayor área superficial ($30 \text{ m}^2/\text{g}$), favoreciendo las propiedades fotocatalíticas del material (H_2 : $420 \mu\text{mol/h}$; O_2 : $210 \mu\text{mol/h}$).

Adicionalmente Inoue [34, 35] estudió la familia de titanatos alcalinos con la fórmula $M_2Ti_nO_{2n+1}$ ($M = Na, K, Rb$ y Cs ; $n = 2, 3, 4$ y 6) la cual presentó el orden de actividad $Na > K > Rb > Cs$. Particularmente, el sistema $RuO_2/Na_2Ti_6O_{13}$ fue capaz

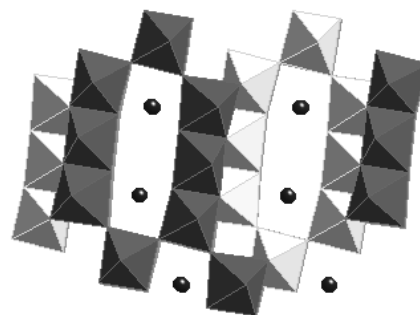


Figura 1.9.- Estructura cristalina del $Na_2Ti_6O_{13}$.

de descomponer agua en mayor cantidad que los otros compuestos (H_2 : 17.5 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 8 $\mu\text{mol/h}$). Sus propiedades fotocatalíticas se asociaron a la red de octaedros de TiO_6 que forman una estructura de túneles rectangulares (figura 1.9), y a la presencia de campos internos debidos a momentos dipolares que al igual que en el $BaTi_4O_9$ promueven la separación de las cargas fotoexcitadas.

El grupo de Hayashi [36] preparó el compuesto $RuO_2/K_2Ti_6O_{13}$ por el método de síntesis hidrotermal bajo condiciones de agua sub y supercrítica. En este estudio, se determinó que las diferentes condiciones de síntesis afectaron tanto el área superficial como el tamaño de cristalito. En condiciones supercríticas se observó mayor actividad (H_2 : 47 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 9 $\mu\text{mol/h}$), la cual a su vez fue superior a la obtenida por reacción en estado sólido (H_2 : 0.8 $\mu\text{mol/h}$; O_2 : 12 $\mu\text{mol/h}$). Lo anterior se atribuyó a la formación de una microestructura de fibras, con tamaño de cristalito de 20 nm y área superficial de 38 m^2/g .

El grupo de Torres-Martinez [37] ha estudiado la familia de titanatos $M_2Ti_6O_{13}$ ($M = Li, Na$ y K) en la reacción de degradación fotocatalítica de 2,4-dinitroanilina. En función de los resultados obtenidos, recientemente surgió el interés de estudiar otros compuestos con estructura similar en reacciones de oxidación. En particular podemos mencionar al $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ [38], con estructura análoga a la del $Na_2Ti_6O_{13}$, el cual presentó buenas propiedades fotocatalíticas para la degradación de 2,4-dinitroanilina en presencia de radiación UV-visible [39-41].

La estructura del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ (figura 1.10) está constituida por trímeros formados por octaedros TiO_6 unidos por las aristas, los cuales comparten aristas con otros trímeros en un arreglo en zig-zag; mientras que los átomos de Ba se

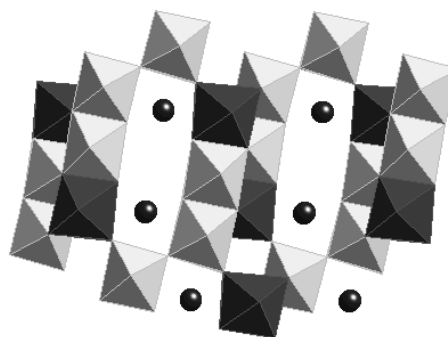


Figura 1.10.- Estructura cristalina del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$.

encuentran dentro de los túneles que fueron formados por las cadenas de octaedros [42, 43].

Por otro lado, el grupo de Torres-Martinez [44, 45] ha logrado sustituir uno de los cationes Ti^{4+} por Zr^{4+} el cual ocupa sitios octaédricos en la fase $Na_2Ti_6O_{13}$, para dar origen al compuesto $Na_2ZrTi_5O_{13}$ que al igual que el

$\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ posee una estructura análoga al $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Esta sustitución catiónica podría influir en las propiedades fotocatalíticas para la descomposición del agua, comparado con las reportadas anteriormente para el hexatitanato de sodio [34, 35].

Los parámetros estructurales de los compuestos mencionados se muestran en la tabla 1, donde se observa que al incorporar los átomos Ba^{2+} o Zr^{4+} se conserva la estructura de túneles rectangulares provocando alteraciones en los parámetros de celda unitaria y consecuentemente la distorsión de los sitios octaédricos.

Tabla 1.1.- Parámetros de celda de los compuestos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ [46].

Compuestos	Parámetros de Celda			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	15.131	3.745	9.159	99.3
$\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	15.1614(4)	3.8962(1)	9.1027(2)	98.666(2)
$\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$	15.1961	3.7514	9.1654	99.186

El hecho de que los compuestos $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ no hayan sido probados anteriormente en la reacción de descomposición fotocatalítica del agua, representa una oportunidad para estudiar la influencia de pequeñas variaciones en la estructura cristalina de túneles rectangulares respecto a las propiedades fotocatalíticas del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

1.3 HIPÓTESIS

Con base en que las estructuras cristalinas del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ y $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ son similares a la del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, nos permite establecer la hipótesis de que estos compuestos podrían ser buenos candidatos para llevar a cabo la descomposición fotocatalítica del agua al ser irradiados con luz UV-visible.

1.4 OBJETIVOS

Partiendo de la hipótesis expuesta anteriormente, se ha trazado como objetivo general:

- Estudiar la actividad fotocatalítica de los compuestos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ y $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ en la reacción de descomposición fotocatalítica del agua en presencia de luz UV-visible.

Para alcanzar el objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Preparar y caracterizar los compuestos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ y $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ por reacción en estado sólido y por el método sol-gel.

- Determinar la cantidad de H_2 y O_2 producida en la conversión del agua mediante los compuestos $Na_2Ti_6O_{13}$, $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ y $Na_2ZrTi_5O_{13}$.
- Determinar el efecto que produce la adición de RuO_2 como cocatalizador en la actividad fotocatalítica de los materiales en estudio.
- Comparar los resultados obtenidos en los compuestos $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ y $Na_2ZrTi_5O_{13}$ con el $Na_2Ti_6O_{13}$.

1.5 METAS

- Obtener un material cerámico con mejores propiedades fotocatalíticas que el $Na_2Ti_6O_{13}$ en la reacción de la conversión del agua, en condiciones similares de a las reportadas hasta ahora.
- Contribuir al fortalecimiento de la fotocatalisis como línea de investigación en la UANL.

1.6 ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta tesis se ha estructurado de la siguiente manera:

En el segundo capítulo se detalla la metodología experimental; el proceso de síntesis y caracterización de los materiales en estudio, y la técnica para evaluar sus propiedades fotocatalíticas.

En el tercer capítulo se presentan los resultados y discusiones de las pruebas fotocatalíticas.

Finalmente se presentan las conclusiones, recomendaciones, referencias bibliográficas y apéndices.

Cabe señalar que adicionalmente a los resultados obtenidos en este trabajo y reportados en el Capítulo 3, se ha incorporado en el Anexo 1 un análisis de las bases que nos permiten establecer los criterios y parámetros relevantes para el diseño de un reactor para la conversión de agua. También se incluye el diagrama completo para la construcción de un reactor experimental y los detalles de su fabricación.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen tanto los métodos de preparación y caracterización de los materiales en estudio, como el diseño de las pruebas fotocatalíticas. Se hace además, una descripción general de la metodología utilizada para llevar a cabo la conversión del agua.

2.1 OBTENCIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

A excepción del titanato que contiene Zr^{4+} el cual no se logró obtener por el método cerámico tradicional, los tres titanatos de sodio y bario fueron preparados tanto por reacción en estado sólido como por el método sol-gel.

Los frescos preparados por el método sol-gel fueron proporcionados por otros proyectos de investigación del grupo de Torres-Martínez [41, 47].

Con el fin de resaltar la importancia de los métodos de química suave en este trabajo, a continuación se describe brevemente los procesos de síntesis de los materiales cerámicos; adicionalmente, se describe el método de estado

sólido y la técnica de impregnación utilizada para soportar RuO₂ sobre los materiales mencionados.

2.1.1 Condiciones de Preparación de los Materiales Cerámicos

En la siguiente tabla se resumen las condiciones de preparación de los materiales probados en la descomposición fotocatalítica del agua (tabla 2.1).

Tabla 2.1.- Materiales probados en la descomposición fotocatalítica del agua (■).

Material		Sol-gel			Estado sólido	
			Temperatura (°C)			
Óxido complejo	Cocatalizador	pH	600	800	900	1250
Ba, Li, Ti	Sin RuO ₂	9	■	■		■
	1% RuO ₂		■	■		■
	Sin RuO ₂	3				
	1% RuO ₂		■	■		
Na, Ti	Sin RuO ₂	9		■	■	
	1% RuO ₂		■	■	■	
	10% RuO ₂			■		
Na, Ti, Zr	Sin RuO ₂	9		■		
	1% RuO ₂		■	■		
	10% RuO ₂			■		

2.1.2 Reacción en Estado Sólido

Para preparar los titanatos binarios y ternarios por reacción en estado sólido, se partió de los óxidos o carbonatos correspondientes (tabla 2.2).

Tabla 2.2.- Reactivos utilizados en la síntesis por reacción en estado sólido.

Reactivo	Pureza	Origen
Li_2CO_3	99.997%	Aldrich
Na_2CO_3	99.9%	J.T. Backer
BaCO_3	99.985%	Monterrey
TiO_2	99.8%	Aldrich

El proceso de síntesis inició con el secado de los reactivos a 120°C durante 1 h (figura 2.1). Los reactivos se homogenizaron en un mortero de ágata. Las mezclas de 1 g se compactaron en pastillas de 13 mm de diámetro mediante prensado hidráulico a 5 ton/cm² durante 5 min.

Las pastillas se colocaron en crisoles de platino y fueron cubiertas con polvo del mismo material. Posteriormente fueron calcinados en atmósfera de aire a 800°C por 2 h para promover la descarbonatación de los reactivos.

A continuación, las mezclas fueron calentadas a una velocidad de 100°C/h hasta alcanzar la temperatura de síntesis. Los materiales fueron

sometidos a diversos tratamientos térmicos a la temperatura de síntesis hasta obtener los compuestos deseados, con etapas intermedias de molienda y compactación.

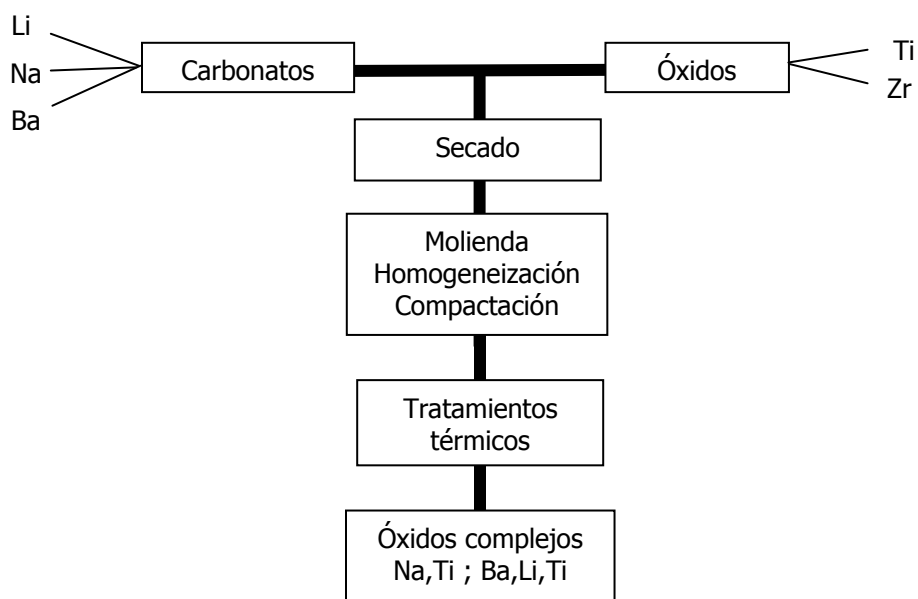


Figura 2.1.- Esquema de síntesis por reacción en estado sólido.

Conforme al procedimiento señalado por el grupo de Inoue [34], la temperatura de síntesis del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ se mantuvo a 900°C por 16 h, con una etapa intermedia de molienda y compactación.

Para preparar el $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ se siguió el procedimiento de Torres-Martínez [48] quien reportó la síntesis del material por reacción en estado sólido a 1250°C . La temperatura de síntesis se mantuvo por 72 h, y requirió 2 etapas intermedias de molienda y compactación. Para compensar el fenómeno de

volatilización del litio se añadió una capa de polvo del mismo material sobre los compactados. El polvo residual fue retirado al concluir los tratamientos térmicos.

2.1.3 Método Sol-Gel

La preparación de los materiales en estudio por el método sol-gel, partió de sus alcóxidos correspondientes u otros reactivos solubles, y disolventes apropiados (tabla 2.3).

Tabla 2.3.- Reactivos utilizados en la síntesis por el método sol-gel.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Origen	Temperatura de cambio de fase (°C) *	Propiedades **
Acetato de litio	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$	99.99%	Aldrich	284 ^f	----
Terbutóxido de sodio	$(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$	97%	Aldrich	----	s, i, c
Isopropóxido de bario	$\text{Ba}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	99.9%	Aldrich	200 ^d	s, i, c
Propóxido de zirconio	$\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$	70% (1-propanol)	Aldrich	208 ^e	l, i, w
n-butóxido de titanio	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	97%	Aldrich	206 ^e	l, w, r
Isopropóxido de titanio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97%	Aldrich	232 ^e	l, i, r,
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.9%	PETROQUIM	78 ^e	l, i, r
n-butanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	99.5%	Merck	118 ^e	l, i, r
Ácido acético glacial	CH_3COOH	99.8%	PETROQUIM	118 ^e	l, c, h
Hidróxido de amonio	NH_4OH	----	----	----	l, c

* Temperatura de fusión ^f, temperatura de descomposición ^d, temperatura de ebullición ^e

** Sólido (s), líquido (l), inflamable (i), corrosivo (c), higroscópico (h), sensible a la humedad (w), irritante (r).

En general, se ha visto que la preparación de materiales por el método sol-gel en condiciones básicas (a pH 9 cuando se utiliza NH_4OH) incrementa el área superficial del producto final con respecto a la preparación en condiciones ácidas (a pH 3 cuando se utiliza ácido acético); lo anterior está relacionado con la selectividad en la formación de cadenas ramificadas y lineales respectivamente para los medios ácido y básico en la etapa de policondensación. Específicamente para el $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ la preparación se llevó a cabo tanto en condiciones básicas como ácidas; el resto de los materiales se prepararon solamente bajo condiciones básicas, ya que se consideró que variar el pH de síntesis por el método sol-gel constituye una etapa de optimización en la actividad fotocatalítica que va más allá de los alcances de este trabajo.

El procedimiento descrito por Hernández A. [41] para la preparación del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ por el método sol-gel fue el siguiente:

En un matraz de tres bocas se colocaron 20.37 g de isopropóxido de bario y 200 mL de etanol. Separadamente, se disolvieron 5.43 g de acetato de litio en una mezcla de 48 mL de etanol y 18.25 mL de agua destilada. Al matraz que contenía el isopropóxido de bario se le añadieron 63.28 mL de isopropóxido de titanio seguido de la disolución de acetato de litio. Se añadió ácido acético glacial para obtener un pH de 3 (aproximadamente 1.0 mL) con agitación continua. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo a una temperatura de

70°C por 72 h (figura 2.2). La relación molar propóxido de titanio/etanol fue de 1:20, mientras que la de propóxido de titanio/H₂O fue de 1:10 para asegurar la hidrólisis completa.

Para obtener el compuesto en condiciones básicas se siguió el procedimiento antes descrito, sólo que añadiendo hidróxido de amonio (aproximadamente 0.5 mL) en lugar de ácido acético para obtener un pH de 9. Se obtuvieron geles opacos a los cuales se les evaporó la mayor cantidad de disolvente y se secaron a 90°C en la estufa. Posteriormente, se calcinaron porciones de estos geles en un horno eléctrico a 600°C y 800°C por un periodo de 6 h cada una. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min (figura 2.2).

De forma similar, se prepararon los otros dos materiales, de acuerdo al procedimiento descrito por Castillo L. [44]. El proceso de síntesis para el titanato que contiene Zr⁴⁺ se describe a continuación:

Se prepararon 100 mL de una mezcla 1:1 de butanol-H₂O y se dividió en tres porciones iguales. A cada parte de la mezcla se adicionaron 0.049 moles de t-butóxido de titanio, 0.008 moles de t-butóxido de zirconio y 0.019 moles de t-butóxido de sodio respectivamente.

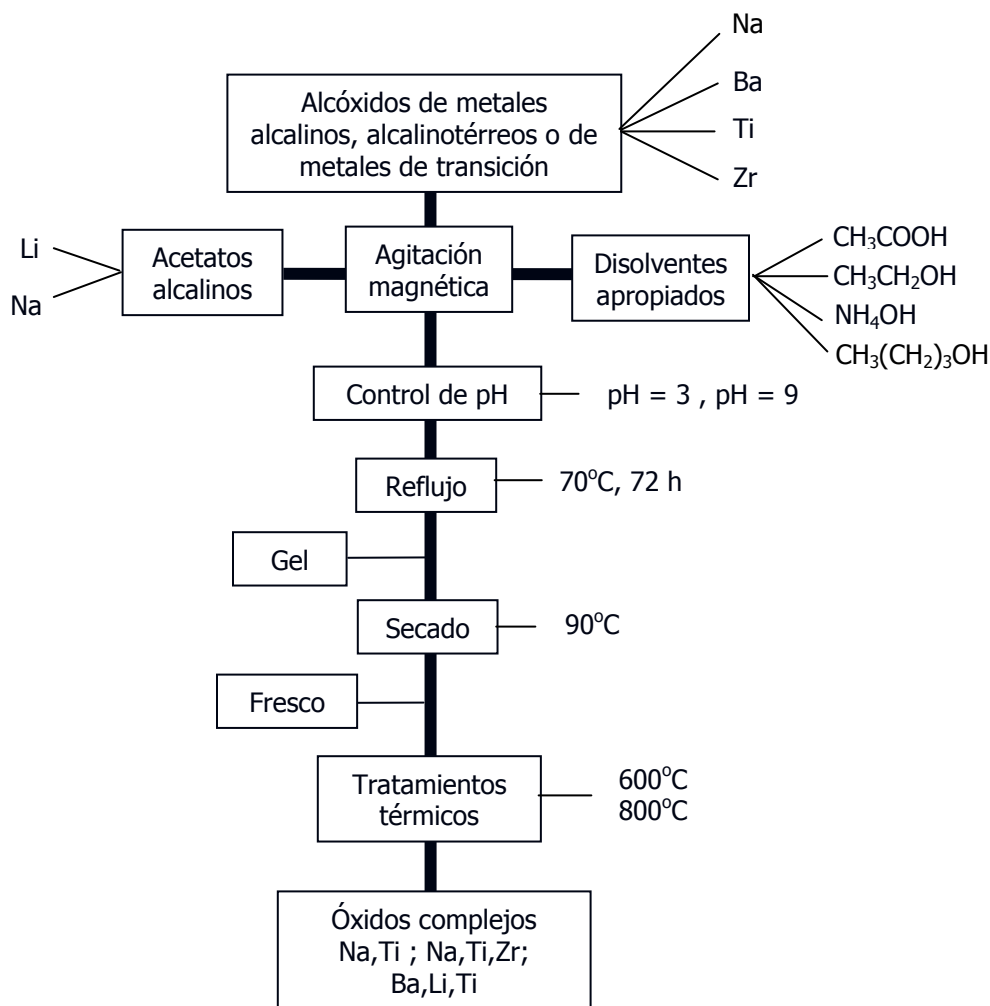


Figura 2.2.- Esquema de la síntesis por el método sol-gel.

*En un matraz de tres bocas se colocó la mezcla de *t*-butóxido de titanio y fue sometida a agitación magnética con reflujo a 70°C. Posteriormente se adicionó lentamente la mezcla de *t*-butóxido de zirconio. La mezcla de *t*-butóxido de sodio se colocó en un embudo de adición y fue incorporado en el matraz de tres bocas gota a gota durante aproximadamente 2 h. El pH de la reacción se controló con ácido acético e hidróxido de amonio.*

Una vez evaporado el disolvente (aproximadamente 120 h) el gel fue secado a 90°C en una estufa eléctrica por 24 h. Se tomaron muestras del fresco y se calcinaron a 600°C y 800°C respectivamente por 6 h.

2.1.4 Adición de RuO₂

El método empleado para soportar RuO₂ sobre los catalizadores es conocido como método de impregnación. El procedimiento para soportar 1% en peso de RuO₂ fue proporcionado por Inoue [49], y se describe a continuación:

En un matraz esférico de una boca, con tapa bridada y esmerilada se colocaron 0.070 g de Ru₃(CO)₁₂ (Aldrich 99%) y 0.333 g de catalizador. A la mezcla se añadió aproximadamente 7 mL de tetrahidrofurano y fue agitada magnéticamente a 6 rpm y 60°C durante 4 h. Previa evaporación del disolvente en atmósfera de vacío, el matraz se introdujo en un horno de secado a 50°C durante 30 min. El material resultante fue calcinado en un crisol de alúmina a 400°C por 6 h y posteriormente molido en un mortero de ágata.

2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Para verificar la formación de las fases en estudio como producto de síntesis, y la estabilidad del compuesto después de efectuar las pruebas fotocatalíticas, se utilizó la técnica de difracción de rayos X en polvos.

Por otro lado, a través de la espectroscopía de UV-visible se analizaron las características de absorción de luz de los materiales preparados.

2.2.1 Difracción de Rayos X en Polvos

Con esta técnica se analizó la cristalinidad de los materiales cerámicos. Los diagramas de difracción de rayos X permiten obtener información acerca de los planos cristalográficos y constituyen una huella digital de los materiales cristalinos. Las posiciones de las reflexiones dependen únicamente del tamaño y geometría de la celda unitaria; mientras que las intensidades dependen de la naturaleza de los átomos y sus posiciones dentro de la celda.

El análisis de las materiales por difracción de rayos X en polvos se realizó en un difractómetro de reflexión (D5000, Siemens) utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418$ nm). Las muestras fueron compactadas en un portamuestras de

acero y se midió la intensidad en la región de 2θ entre 5° y 100° con una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{s}$.

2.2.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y las de conducción de los materiales cristalinos, están asociadas a la absorción de energía en la región que va desde el infrarrojo cercano hasta el ultravioleta.

Mediante espectroscopía de ultravioleta-visible es posible evaluar el borde de absorción de los sólidos cristalinos y calcular sus respectivos valores de banda de energía prohibida.

El análisis se realizó en un espectrofotómetro de UV-visible (Lambda 12, Perkin-Elmer) en el intervalo de 900 a 300 nm. El espectrofotómetro se acopló a una esfera de reflectancia difusa (RSA-PE-20) y se utilizó un estándar con 100% de reflectancia (Spectralon USRS-99010).

El cálculo de E_g se hizo mediante el uso de la ecuación 2.1, donde el borde de absorción (λ) se estimó gráficamente a partir de los espectros de absorción.

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1242}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{ecn. 2.1.})$$

2.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Para evaluar la influencia del método de síntesis y la distribución del cocatalizador sobre la superficie de los materiales en estudio, se emplearon las técnicas de análisis textural por el método BET y microscopía electrónica. Ambas técnicas aportaron información microestructural fundamental en la discusión de los resultados fotocatalíticos.

2.3.1 Análisis Textural por el Método BET

Para medir el área superficial de los sólidos obtenidos se usó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), cuyo principio es la fisisorción de nitrógeno sobre la superficie de un sólido. Generalmente se utiliza N_2 como adsorbato, y se determina el volumen de gas adsorbido al llegar al equilibrio en el punto normal de ebullición ($-195.8^{\circ}C$), a un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

El área superficial específica se determinó a partir de las isothermas de adsorción (ASAP-2000, Micromeritics). Con esta técnica también se obtienen datos relacionados con las características superficiales y la porosidad de los materiales analizados.

2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante esta técnica se estudiaron las características microestructurales de los catalizadores y la distribución de RuO_2 sobre su superficie.

Para el análisis se utilizó una microsonda electrónica (EPMA-1600, Shimadzu) la cual es capaz de generar micrografías por electrones secundarios. Las muestras en polvo fueron colocadas en portamuestras de acero con cinta de grafito, y posteriormente recubiertas con una película de oro.

2.4 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo con luz UV-Visible en un reactor de radiación externa establecido en la Universidad Tecnológica de Nagaoka, Japón [50]. La descripción del reactor y el sistema de medición se presentan a continuación.

2.4.1 Sistema de Reacción

Las pruebas fotocatalíticas fueron evaluadas en un reactor de radiación externa (figura 2.3). El cuerpo del reactor consta de una celda ($\phi_{\text{ext}} = 30 \text{ mm}$) con ventana lateral de cuarzo ($\phi_{\text{ext}} = 30 \text{ mm}$) y un sistema de agitación por burbujeo (A). La celda se adapta mediante una unión esférica y conectores de acero inoxidable a un sistema de circulación cerrado construido con válvulas de vidrio para vacío.

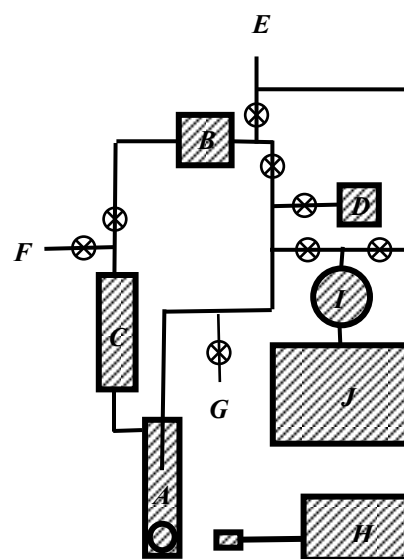


Figura 2.3.- Esquema de reactor de radiación externa.

El sistema de circulación cuenta con una bomba de pistón a 60 ciclos/min y una trampa de humedad (B), un refrigerante de agua en espiral a 16°C (C), y dos sensores de presión absoluta con rango de operación de 0-15 psia (D).

El sistema posee además una línea de vacío con capacidad superior a 0.01 torr (E), una línea de suministro de argón con presión de salida cercana a 15 psi (F) y una línea de desfogue (G).

2.4.2 Fuente de radiación

Se utilizó una lámpara de Hg-Xe de 300 W (Hamamatsu, Ligthinigcure LC5) (H). La fuente de radiación se colocó aproximadamente a 5 cm de distancia de la celda de reacción, mientras que el haz luminoso irradió continuamente sobre la ventana de cuarzo durante los experimentos.

2.4.3 Pruebas Fotocatalíticas

A la celda de reacción se introdujeron 0.25 g de catalizador en polvo, y se añadió agua destilada y desionizada hasta cubrir por completo la ventana de cuarzo (aproximadamente 30 mL).

Una vez acoplada la celda, el sistema fue sellado herméticamente y evacuado hasta aproximadamente 10 torr de presión absoluta. A continuación se burbujeó gas argón hasta alcanzar la presión atmosférica, donde permaneció en desfogue durante 30 min para su purga completa. Finalmente, el sistema fue evacuado nuevamente hasta alcanzar 100 torr. Las muestras fueron irradiadas con luz visible durante tres horas, con muestreos periódicos cada 30 min. En los casos que durante el primer muestreo se detectaron cantidades apreciables de H_2 , O_2 o N_2 , se reinició el experimento, previo ajuste a las conexiones del reactor.

2.4.4 Análisis de H₂ y O₂

El muestreo de los productos de reacción se efectuó en línea a través de una válvula de 6 vías con trampa de argón (*I*). Durante el proceso de muestreo se tomaron 11.8 mL de la atmósfera interna del reactor y fueron enviadas a un cromatógrafo de gases (GL Scientific, GC 390C) (*J*) utilizando argón a 150 kPa como gas portador.

Tanto la temperatura del puerto de inyección como la del detector del cromatógrafo se programaron a 19°C, mientras que la temperatura del horno se programó a 40°C.

Para separar la mezcla de H₂ y O₂, se utilizó una columna tipo MS-5A, malla 30/60, con 10 m de longitud. Además se empleó un detector de conductividad térmica a 40 mA, con un período aproximado de estabilización de 30 min.

El cromatógrafo se calibró en función de la cantidad de gas, asociando el área de los picos con las presiones parciales de H₂ y O₂. Para ello, se calculó su equivalente en μmol aplicando la ley de los gases ideales considerando un volumen muerto en el reactor de 1489.6 mL y temperatura ambiente a 20°C.

Para analizar los datos cromatográficos se utilizó un programa computacional (*ANALIZER 3.0*, GL Scientific), el cual considera las pendientes de las curvas de calibración, el área de los picos, el volumen muerto del reactor y el volumen del muestreador. En caso de detectar baja actividad ($<1 \mu\text{mol/h}$), el cálculo también se efectuó manualmente.

En los casos en los que se observó actividad, las pruebas se efectuaron por 6 h con una etapa intermedia de evacuación del sistema, para estudiar las variaciones en la relación H_2/O_2 a través del tiempo; en caso contrario el experimento se realizó durante 3 horas. Cabe mencionar que al final de cada experimento, se analizaron los niveles de N_2 en los datos cromatográficos y se repitieron aquellos experimentos donde se detectaron fugas en el sistema.

A partir de las cantidades de H_2 y O_2 producido, se calcularon las velocidades de formación aparentes en $\mu\text{mol/h}$. Para el cálculo se consideraron los datos de último muestreo en el segundo experimento; ya que el ajuste lineal de los datos experimentales puede introducir discrepancias en su interpretación.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta la caracterización estructural y microestructural de los materiales en estudio (DRX, BET, espectroscopia UV-Visible y SEM) y los resultados de las pruebas fotocatalíticas obtenidos por cromatografía de gases.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

Para preparar los materiales en estudio por reacción en estado sólido, se siguió el procedimiento descrito en la sección experimental. Adicionalmente, las muestras del fresco preparadas vía sol-gel fueron calcinadas a 600°C y 800°C.

Los patrones de DRX de los materiales tratados térmicamente por ambos métodos de síntesis y sus respectivos análisis de fases, se presentan en esta sección.

3.1.1 Titanato de Bario y Litio ($\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$)

Al tratar una mezcla estequiométrica de BaCO_3 , TiO_2 y Li_2CO_3 a 1250°C , se obtuvo la fase $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ mezclada con TiO_2 que permaneció sin reaccionar (figura 3.1). La presencia de TiO_2 en forma de rutilo ha sido observada anteriormente, y se ha asociado a que la temperatura de síntesis es cercana a la temperatura de fusión de la mezcla. Lo anterior favorece el fenómeno de volatilización de los iones litio y bario, dejando libre la correspondiente cantidad de TiO_2 .

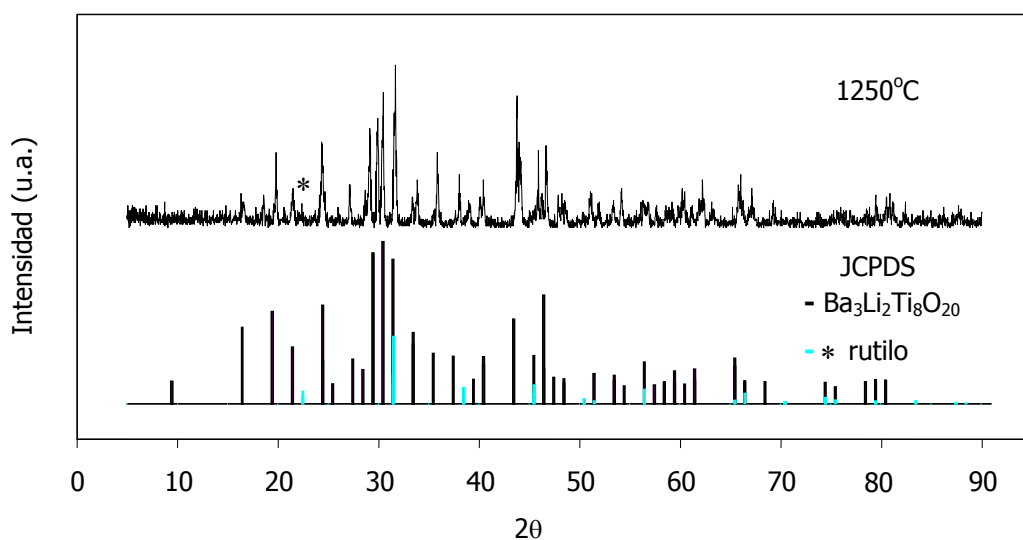


Figura 3.1.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de bario y litio preparado por reacción en estado sólido. JCPDS: 00-049-01-89 ($\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$) y 01-084-1284 (Rutilo).

En los patrones de difracción de los materiales preparados por sol-gel a pH 3 y pH 9, y calcinados a 800°C, se observan claramente las reflexiones correspondientes al $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ con mayor grado de cristalinidad que en las calcinadas a 600°C. El material preparado a pH 3 y calcinado a 800°C presentó rutilo como impureza, mientras que a pH 9 las reflexiones del rutilo no están presentes (figuras 3.2 y 3.3).

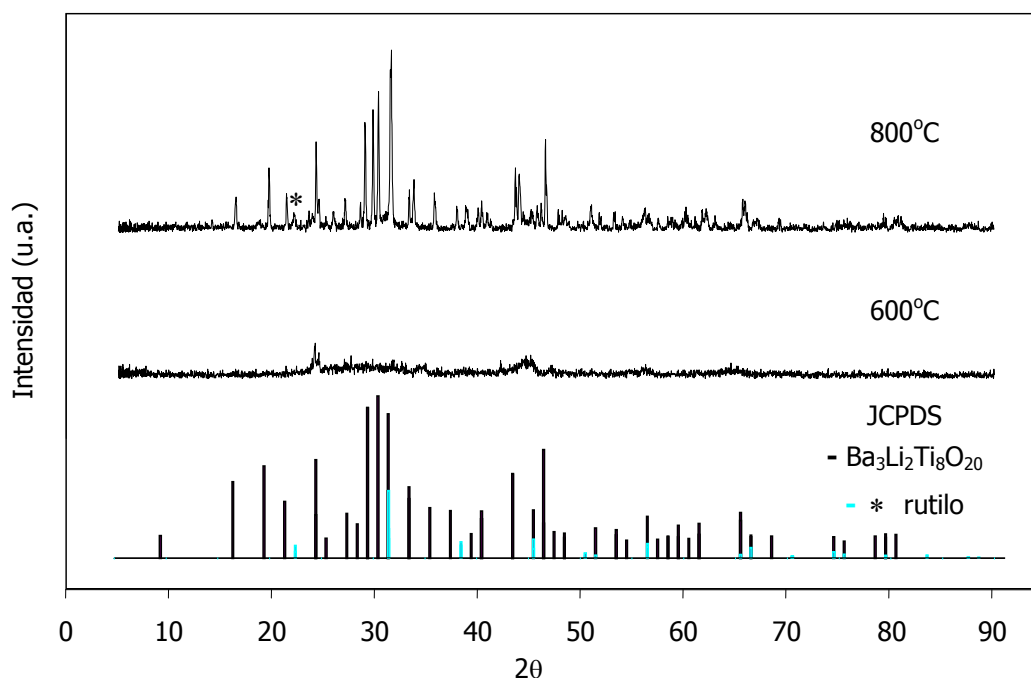


Figura 3.2.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de bario y litio preparado por el método sol-gel a pH 3, y calcinado a 600°C y 800°C. JCPDS: 00-049-01-89 ($\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$) y 01-084-1284 (Rutilo).

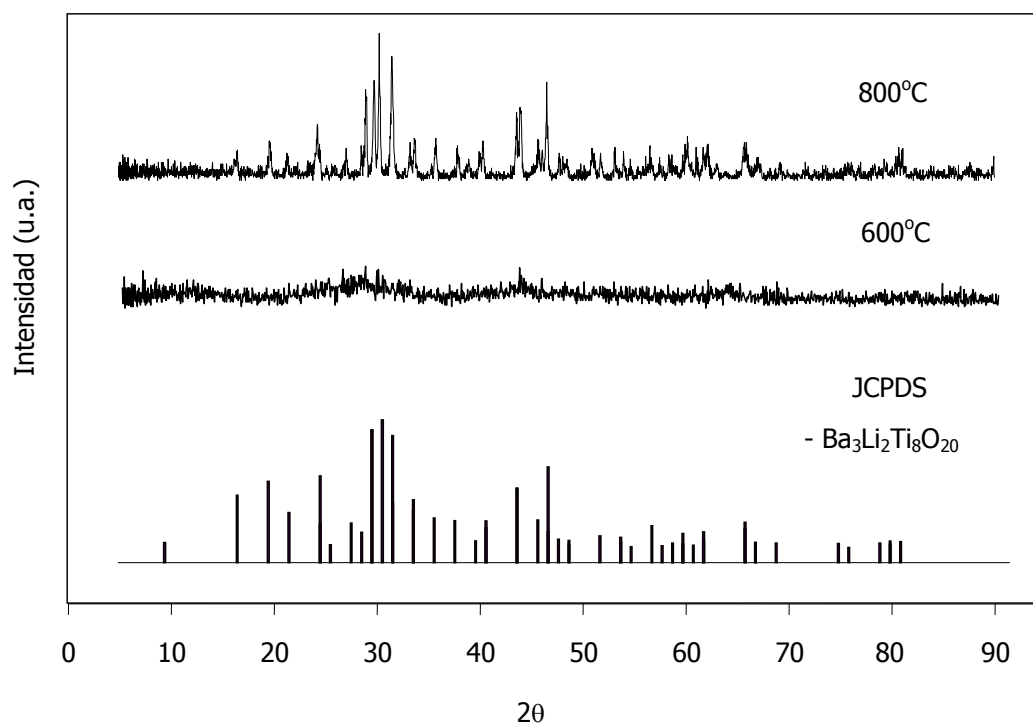


Figura 3.3.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de bario y litio preparado por el método sol-gel a pH 9, y calcinado a 600°C y 800°C. JCPDS: 00-049-01-89 ($\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$)

3.1.2 Titanato de Sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)

El titanato de sodio fue preparado tanto por el método cerámico como por la calcinación de los frescos obtenidos por el método sol-gel.

Al tratar térmicamente una mezcla estequiométrica de Na_2CO_3 y TiO_2 a 900°C por 12 h se obtuvo $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ altamente cristalino (figura 3.4).

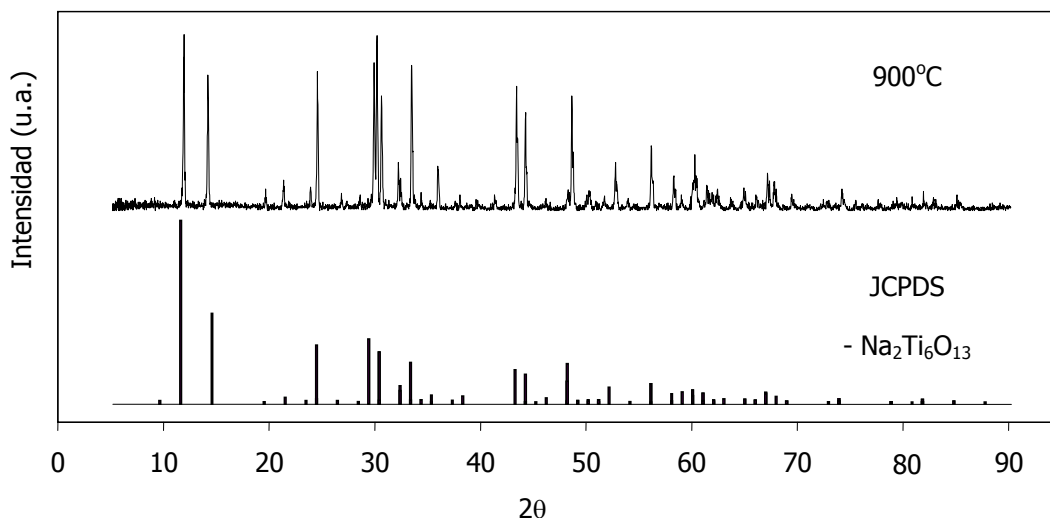


Figura 3.4.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de sodio preparado por reacción en estado sólido. JCPDS: 01-073-1398 (Na₂Ti₆O₁₃).

La síntesis del Na₂Ti₆O₁₃ por el método sol-gel fue reportada anteriormente por Fabry [51], quien obtuvo el titanato de sodio mezclado con TiO₂. Por otra parte, en esta investigación, la calcinación del fresco preparado por sol-gel a pH 9, también dio como resultado la formación de una mezcla de fases. Sin embargo, a 600°C la única fase cristalina observada fue la anatasa, mientras que a 800°C cristalizó Na₂Ti₆O₁₃ y rutilo. Se sabe que la transformación polimórfica de anatasa a rutilo ocurre aproximadamente a 700°C, lo cual es congruente con lo observado en los patrones de difracción (figura 3.5).

Cabe mencionar que, con base en que en la literatura se ha reportado que el TiO₂ en forma de rutilo no es activo en la reacción de descomposición del agua en condiciones ordinarias, los productos obtenidos en esta síntesis a las diferentes temperaturas fueron utilizados como catalizadores.

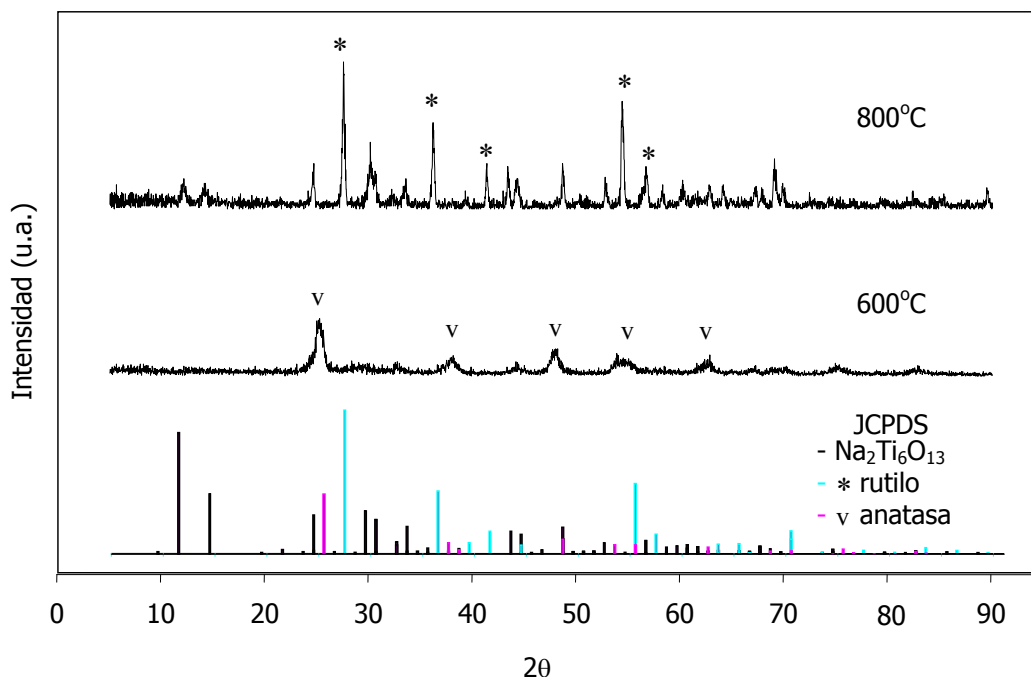


Figura 3.5.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de sodio preparado por el método sol-gel a pH 9, y calcinado a 600°C y 800°C. JCPDS: 01-073-1398 (Na₂Ti₆O₁₃), 01-084-1284 (Rutilo) y 01-071-1169 (Antasa).

3.1.3 Titanato de Sodio y Zirconio (Na₂ZrTi₅O₁₃)

Una mezcla de Na₂CO₃, TiO₂ y ZrO₂ de acuerdo a la estequiometría Na₂Ti₅ZrO₁₃, se trató por reacción en estado sólido a 1070°C por 7 días. Como resultado, se formó una mezcla de las fases Na₂Ti₆O₁₃, Na₂Ti₃O₇ y ZrO₂ (figura 3.6).

La presencia de Na₂Ti₃O₇ es un indicador de que el sodio no se volatilizó, mientras que a mayor temperatura no se detectó su presencia (temperatura de

fusión: 1130°C). Si bien la relación entre las intensidades de las reflexiones principales del ZrO_2 y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ disminuye después de 220 h de reacción a 1070°C, la presencia de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sugiere que no es factible preparar el compuesto por esta vía al menos en un tiempo razonable.

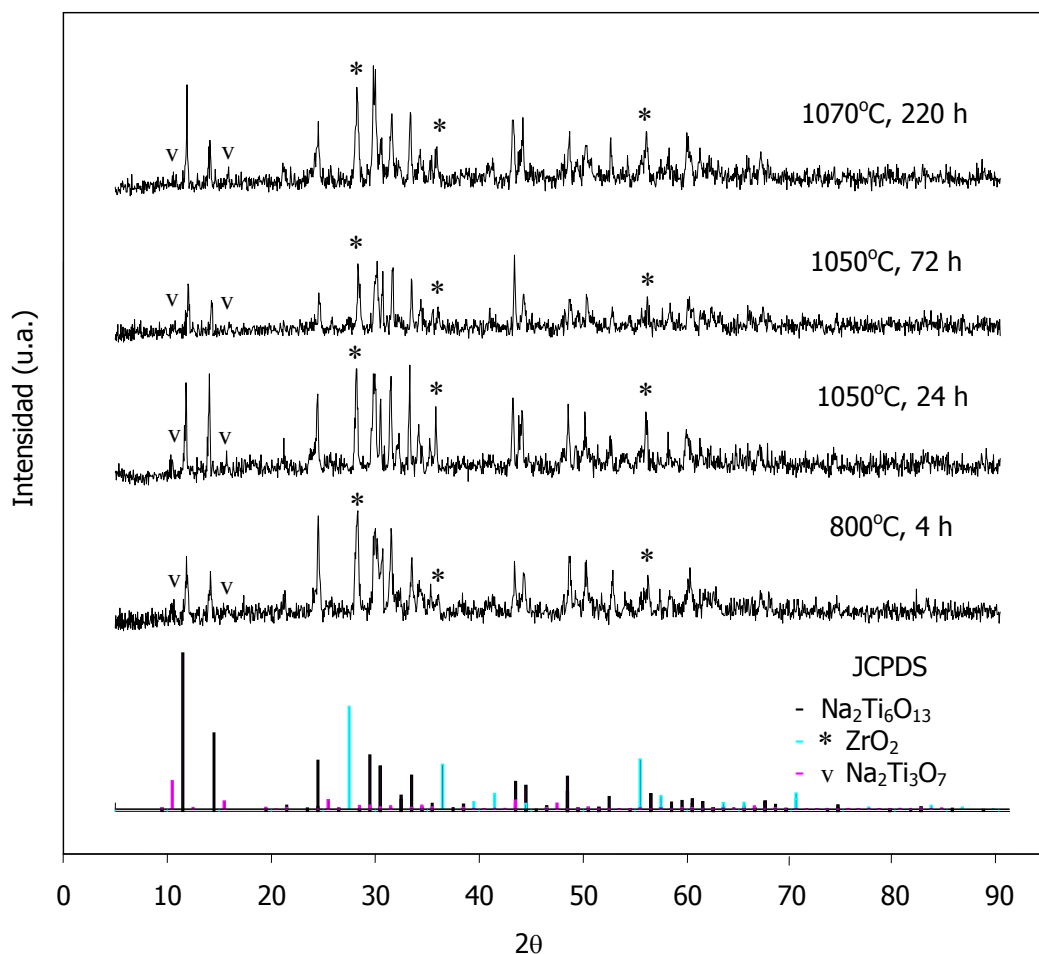


Figura 3.6.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de sodio y zirconio preparado por estado sólido a diferentes temperaturas. JCPDS: 01-072-0148 ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), 01-073-1398 ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) y 087-2105 (ZrO_2).

Adicionalmente, se preparó el Na_2ZrO_3 con 10% en exceso de Na_2O , a 1250°C por 3 h. El Na_2ZrO_3 obtenido, se mezcló con TiO_2 en relación molar 1:6 y

se trató a 1100°C por 60 h. A través de esta ruta de síntesis se formó la mezcla de fases $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y ZrO_2 (figura 3.7).

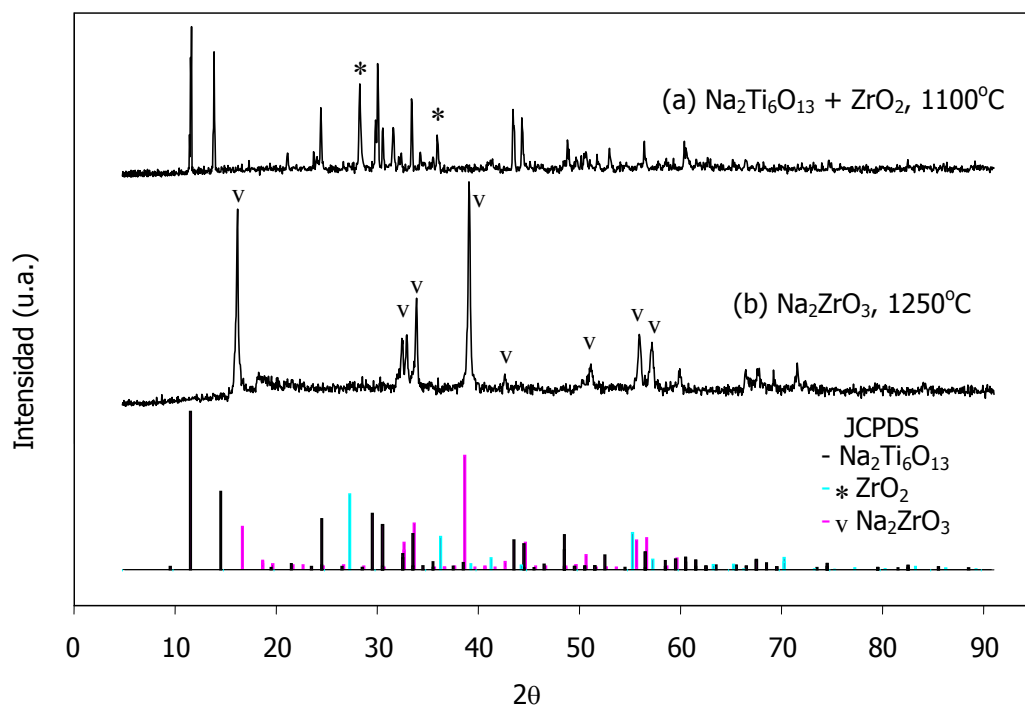


Figura 3.7.- Diagrama de difracción de rayos X del zirconato de sodio preparado por estado sólido a 1250°C (a), y mezcla de Na_2ZrO_3 y TiO_2 con relación molar 1:6 tratada a 1100°C (b). JCPDS: 01-073-1398 ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), 087-2105 (ZrO_2) y 00-035-0770 (Na_2ZrO_3).

En los difractogramas obtenidos al calcinar el fresco de las muestras preparadas por sol-gel a 600°C y 800°C, no se detectó la presencia de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (figura 3.8); mientras que el ZrO_2 sólo se detectó como impureza y es prácticamente imperceptible.

Así pues, tanto el ZrO_2 como el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se identificaron en el difractograma de la mezcla estequiométrica de TiO_2 , ZrO_2 y Na_2CO_3 tratada a 1070°C por estado sólido durante 7 días (figura 3.6), mientras que el

difractograma de la mezcla correspondiente preparada por sol-gel y tratada a 800°C no presenta dichas reflexiones. Lo anterior aunado a la coincidencia de las reflexiones del difractograma con el patrón de difracción del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y el desplazamiento de dichas reflexiones con respecto al patrón de difracción, son evidencia de que el Zr^{4+} se introdujo en la red cristalina para formar el compuesto $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$,

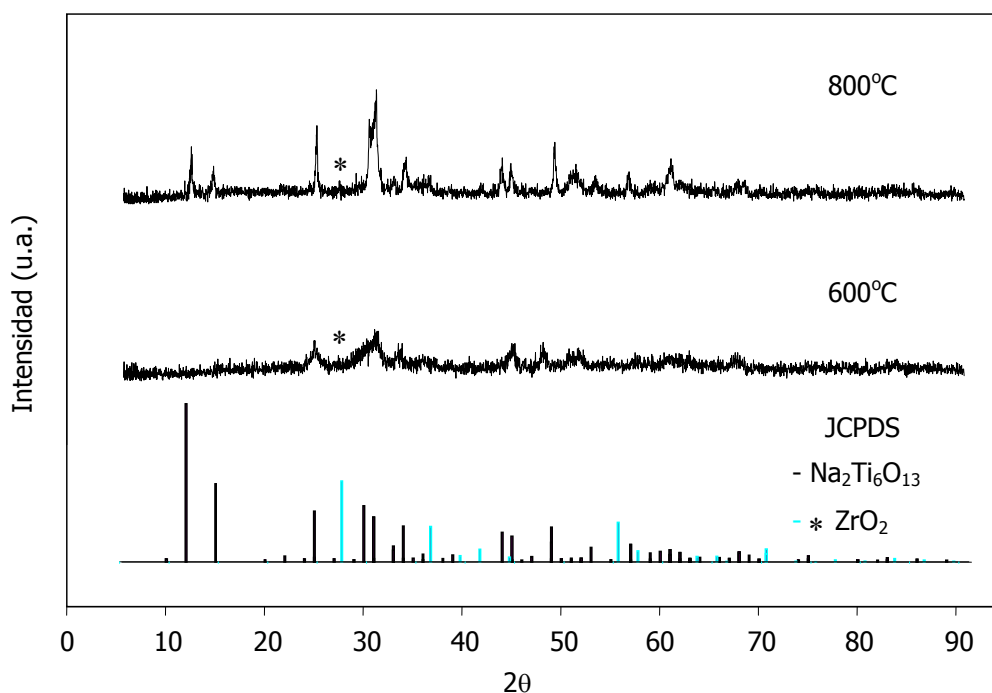


Figura 3.8.- Diagrama de difracción de rayos X del titanato de sodio y zirconio preparado por el método sol-gel a pH 9 y calcinado a 600°C y 800°C. JCPDS: 01-073-1398 ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) y 087-2105 (ZrO_2).

Cabe señalar que a diferencia del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ preparado por sol-gel, en la fase $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ no se observó la presencia de TiO_2 , lo cual es evidencia de la función estabilizadora del Zr^{4+} dentro de la red cristalina.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE

Mediante análisis por espectroscopía de UV-visible con esfera de reflectancia difusa, se calcularon las bandas de energía prohibida (E_g) de los materiales preparados previamente.

Tabla 3.1.- Bordes de absorción obtenidos por Espectroscopía UV-Visible, y cálculo de bandas de energía prohibida de los materiales cerámicos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ preparados por reacción en estado sólido y por el método sol-gel.

Material	Método de síntesis	T (°C)	Borde de absorción (nm)	E_g (eV)
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Sol-gel, pH 9	600	393.8	3.2
		800	412.6	3.0
	Estado sólido	900	400.0	3.1
$\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	Sol-gel, pH 9	600	401.5	3.1
		800	405.4	3.1
$\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	Sol-gel, pH 3	600	385.7	3.2
		800	385.4	3.2
	Sol-gel, pH 9	600	408.8	3.0
		800	385.4	3.2
	Estado sólido	1250	390.6	3.2

De acuerdo a la tabla 3.1, los fotocatalizadores en estudio poseen propiedades semiconductoras y tienen bordes de absorción cercanos a la región de luz visible (400 nm). Los materiales $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ exhibieron bandas de energía prohibida menores comparados con el $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$, lo cual indica que son capaces de absorber radiación con mayor longitud de onda.

3.3 ANÁLISIS TEXTURAL POR EL MÉTODO BET

Los análisis de área superficial obtenidos por el método BET, se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Análisis de área superficial por el método BET de los materiales cerámicos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ preparados por reacción en estado sólido y por el método sol-gel.

Material	Método de síntesis	T (°C)	Área superficial (m ² /g)
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Sol-gel, pH 9	600	45.90
		800	22.80
	Estado sólido	900	0.39
$\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$	Sol-gel, pH 9	600	29.61
		800	9.01
$\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$	Sol-gel, pH 3	600	38.08
		800	6.17
	Sol-gel, pH 9	600	49.30
		800	9.37
	Estado sólido	1250	0.24

De acuerdo a la tabla 3.2, los materiales preparados por estado sólido tienen menor área superficial que los preparados por el método sol-gel. Asimismo, los calcinados a 800°C tienen menor área superficial que los preparados a 600°C. Lo anterior confirma que modificar el método de síntesis influyó en las propiedades texturales.

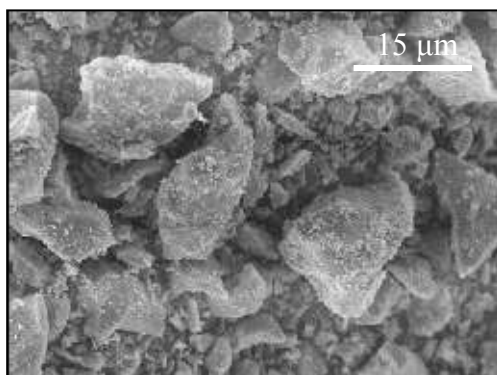
3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se seleccionaron muestras representativas de los materiales $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ impregnados con 1% de RuO_2 . Las características microestructurales de estos materiales se analizaron por microscopía electrónica de barrido; a continuación se presentan las micrografías de cada uno de los fotosistemas estudiados.

3.4.1 Titanato de Bario y Litio ($\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$)

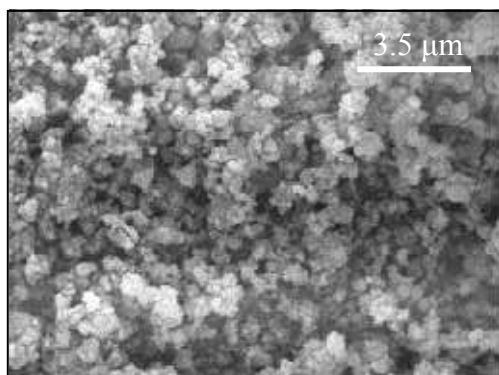
El titanato de bario y litio (figura 3.9) preparado por estado sólido, exhibe una distribución de tamaño de partícula, con partículas de hasta 15 μm . Además, se observan depósitos de RuO_2 impregnados sobre la superficie con una distribución homogénea.

En el caso del material preparado por sol-gel, a 600°C se formaron aglomerados de partículas nanométricas; mientras que a 800°C no se observan dichas aglomeraciones, sino partículas bien definidas. Por otro lado, en el material preparado por sol-gel los depósitos de RuO_2 no son perceptibles.

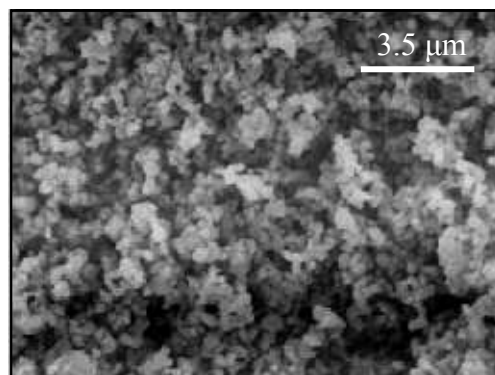


(a)

Figura 3.9.- Micrografías del fotosistema titanato de bario y litio impregnado con 1% de RuO_2 . Soporte preparado por estado sólido (a); y por el método sol-gel a pH 9, con temperatura de calcinación de 600°C (b) y 800°C (c).



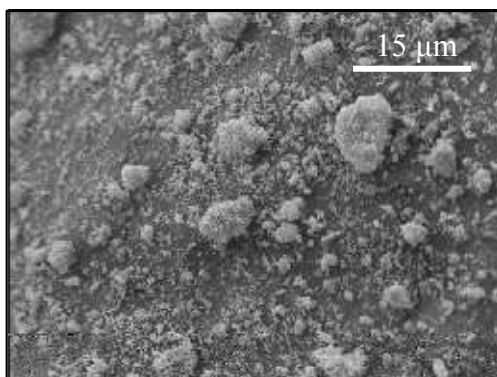
(b)



(c)

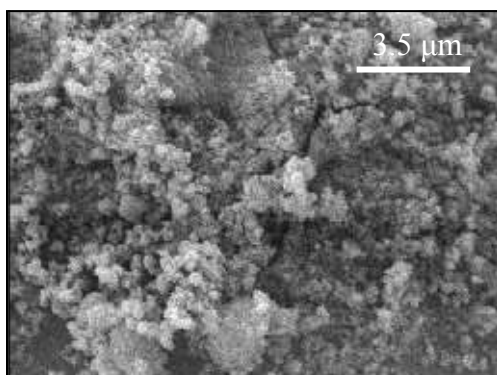
3.4.2 Titanato de Sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)

El titanato de sodio (figura 3.10) preparado por estado sólido presenta una distribución de tamaño de partícula del orden de $1\ \mu\text{m}$, con depósitos de RuO_2 impregnados y distribuidos homogéneamente. El material preparado por sol-gel a 600°C forma aglomerados de partículas nanométricas y no se distingue la presencia del RuO_2 ; mientras que a 800°C se observa un notable crecimiento de los cristales, y depósitos superficiales de RuO_2 .

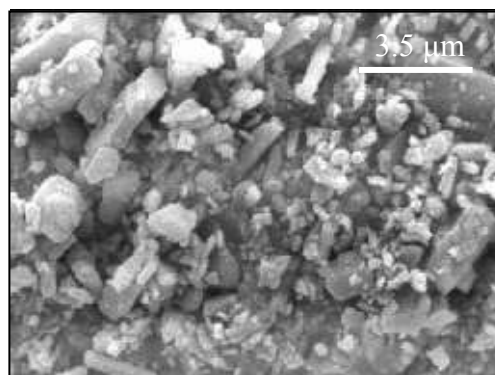


(a)

Figura 3.10.- Micrografías del fotosistema titanato de sodio impregnado con 1% de RuO_2 . Soporte preparado por estado sólido (a), y por el método sol-gel a pH 9, con temperatura de calcinación de 600°C (b) y 800°C (c).



(b)



(c)

3.4.3 Titanato de Sodio y Zirconio ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$)

En las imágenes del titanato de sodio y zirconio preparado por el método sol-gel (figura 3.11), se aprecia una distribución de partículas homogénea tanto a 600°C como a 800°C , con pocas diferencias entre sí. En ambos casos se observan formaciones de depósitos de RuO_2 sobre la superficie.

Cabe mencionar que al calcinar el $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ a 800°C se observa un crecimiento de grano esférico; mientras que en el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ se forman cristales prismáticos.

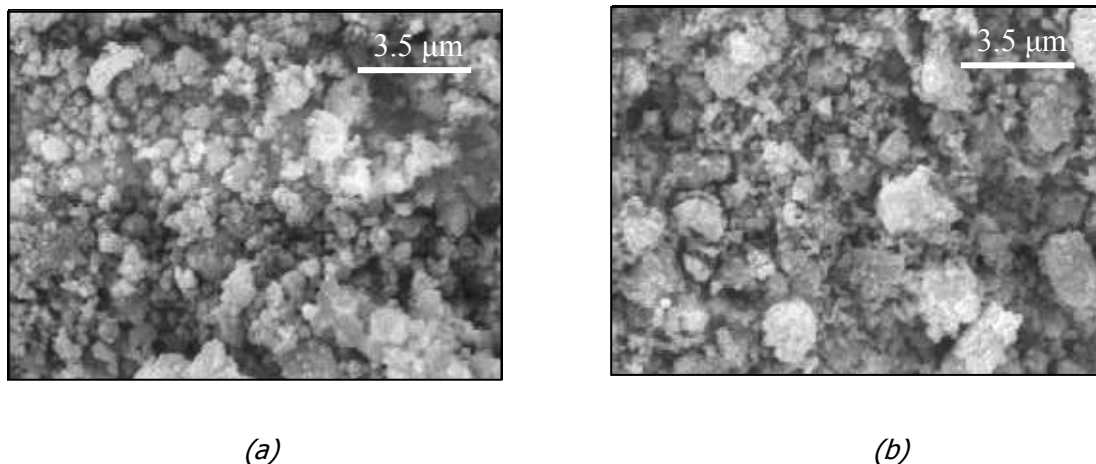


Figura 3.11.- Micrografías del fotosistema titanato de sodio y zirconio impregnado con 1% de RuO_2 . Soporte preparado por sol-gel a pH 9, con temperatura de calcinación de 600°C (a) y 800°C (b).

3.5 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas fotocatalíticas en la reacción de conversión del agua, donde el seguimiento de la reacción se efectuó mediante cromatografías de gases. Adicionalmente, se incluyen los datos de la calibración del reactor de radiación externa.

La actividad fotocatalítica para cada uno de los materiales se presenta en gráficos contruidos a partir de la cantidad de moles producidos en función del tiempo.

3.5.1 Curvas de Calibración

La calibración del cromatógrafo de gases acoplado al reactor se hizo en base al procedimiento descrito en el capítulo de metodología experimental. Ambos gráficos exhiben un comportamiento lineal (figura 3.12) y sus parámetros característicos se muestran en la tabla 3.3.

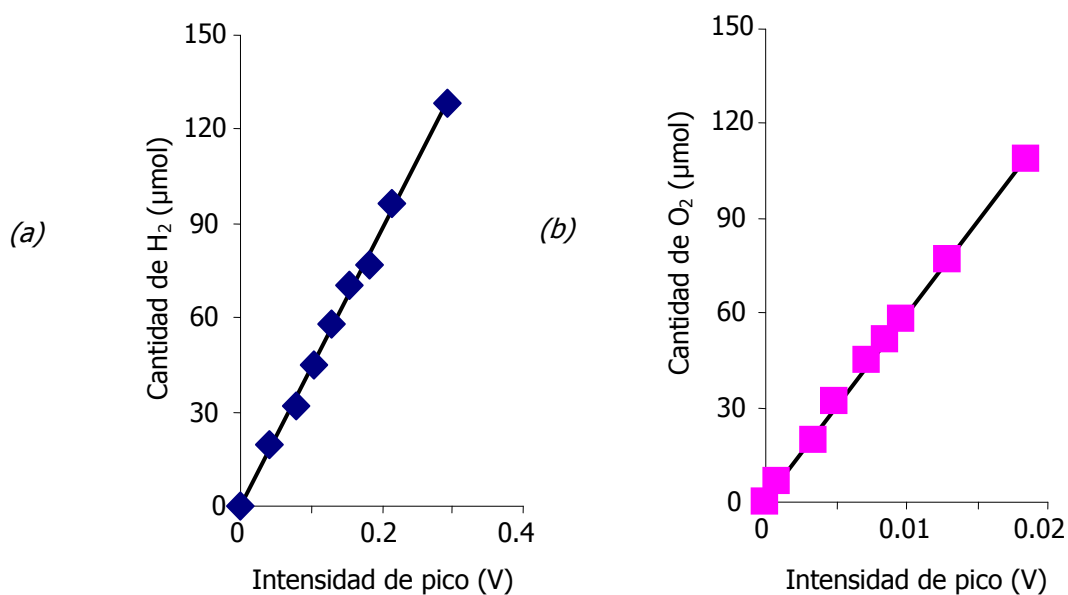


Figura 3.12.- Curvas de calibración del cromatógrafo de gases utilizado en las pruebas fotocatalíticas (cantidad de gas dentro del reactor vs. intensidad de pico) para H₂ (a) y O₂ (b).

Tabla 3.3.- Parámetros de las curvas de calibración del cromatógrafo de gases en línea con el reactor fotocatalítico de radiación externa. Donde $P_{\text{mín}}$: presión mínima, $P_{\text{máx}}$: presión máxima, $M_{\text{mín}}$: moles a la presión mínima, $M_{\text{máx}}$: moles a la presión máxima, m : pendiente del ajuste lineal de los datos de calibración, y t : tiempo de retención.

Gas	$P_{\text{mín}}$ (torr)	$P_{\text{máx}}$ (torr)	$M_{\text{mín}}$ (μmol)	$M_{\text{máx}}$ (μmol)	m ($\mu\text{mol} / \text{V}$)	t (min)
H ₂	0.0	1.5	0.00	128.11	446.7	1.44
O ₂	0.0	2.0	0.00	108.89	5982.3	2.51

3.5.2 Titanato de Bario y Litio ($\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$)

De acuerdo a los datos cromatográficos, los titanatos de bario y litio preparados por estado sólido y sol-gel exhibieron velocidades aparentes de producción de oxígeno inferiores a $0.15 \mu\text{mol/h}$, (figuras 3.13 a 3.16). Esta baja actividad, sugiere que este soporte no desempeña una función oxidante para la descomposición fotocatalítica del agua.

Para los materiales preparados en condiciones básicas, las velocidades de formación de oxígeno disminuyeron con respecto al tiempo; mientras que, para los preparados en condiciones ácidas la producción de oxígeno fue constante.

A diferencia de los compuestos sin cocatalizador, los compuestos tratados con RuO_2 presentaron formación de H₂. Este comportamiento generalmente es atribuido a las propiedades reductoras del RuO_2 .

a) Reacción en estado sólido

Las muestras del compuesto ternario $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ preparadas por estado sólido no exhibieron actividad fotocatalítica (figura 3.13).

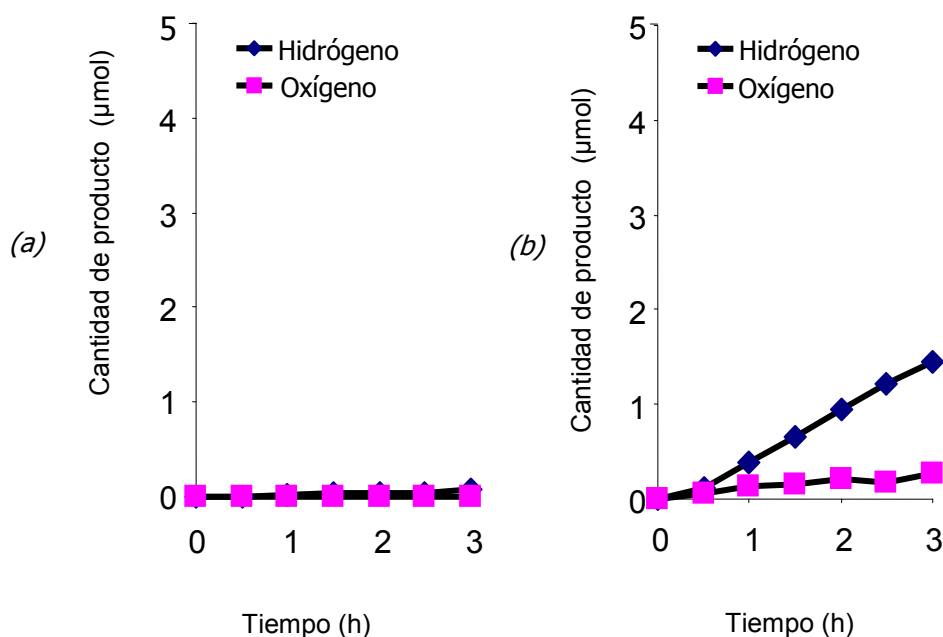


Figura 3.13.- Actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio preparado por estado sólido a 1250°C . Sin cocatalizador (a), impregnado con 1% de RuO_2 (b).

La presencia de O_2 a niveles por debajo de $0.1 \mu\text{mol/h}$, se ha relacionado con otros factores diferentes a los mecanismos fotocatalíticos. Por ejemplo, el proceso natural de desorción de oxígeno remanente proveniente de la superficie del material, e incluso la presencia de microfugas en el sistema de reacción.

b) Sol-gel a pH 3

Los titanatos de bario y litio preparados por sol-gel a pH 3 y calcinados a 600°C y 800°C produjeron mayor cantidad de H₂ que los preparados a pH 9 (figura 3.14).

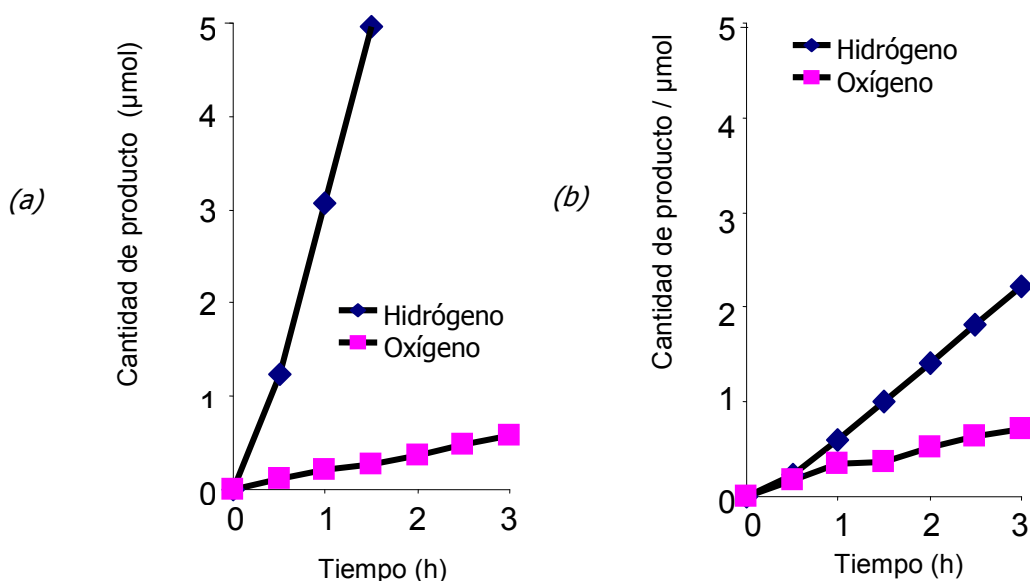


Figura 3.14.- Actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio preparado por sol-gel a pH 3 e impregnado con 1% de RuO₂. Soporte calcinado a 600°C (a) y 800°C (b).

c) Sol-gel a pH 9

Los titanatos de bario y litio preparados a pH 9 y sin adición de cocatalizador no produjeron H₂. Este comportamiento manifiesta las ventajas de adicionar RuO₂ como fuente de sitios activos para la reducción de H₂ en estos materiales (figura 3.15).

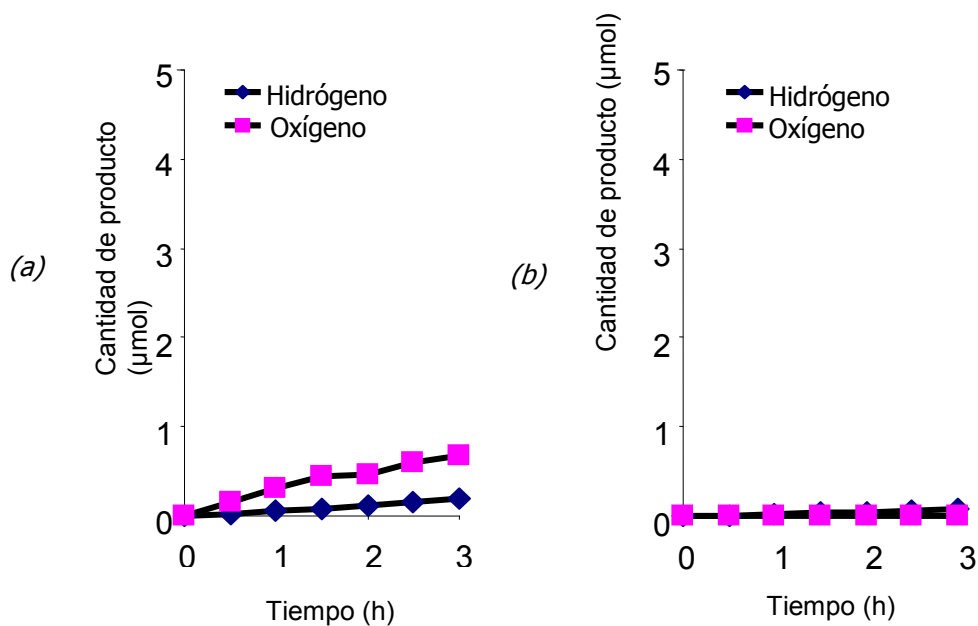


Figura 3.15.- Actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio preparado por sol-gel a pH 9 y calcinado a 600°C (a) y 800°C (b).

Para los materiales calcinados a 600°C y 800°C e impregnados con 1% de RuO_2 , las velocidades de formación de O_2 disminuyeron notablemente después de 1 h de experimento (figura 3.16). Este fenómeno se ha relacionado con el período de fotoinducción, que es el breve lapso de tiempo que transcurre antes de que las velocidades de formación de los gases sean estables.

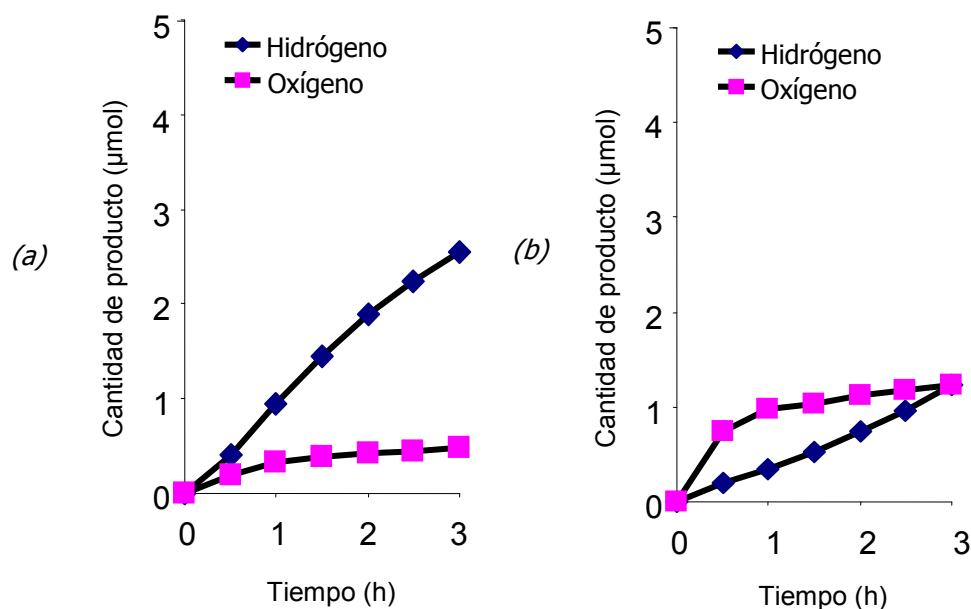


Figura 3.16.- Actividad fotocatalítica del titanato de bario y litio preparado por sol-gel a pH 9 e impregnado con 1% de RuO₂. Soporte calcinado a 600°C (a) y 800°C (b).

3.5.3 Titanato de Sodio (Na₂Ti₆O₁₃)

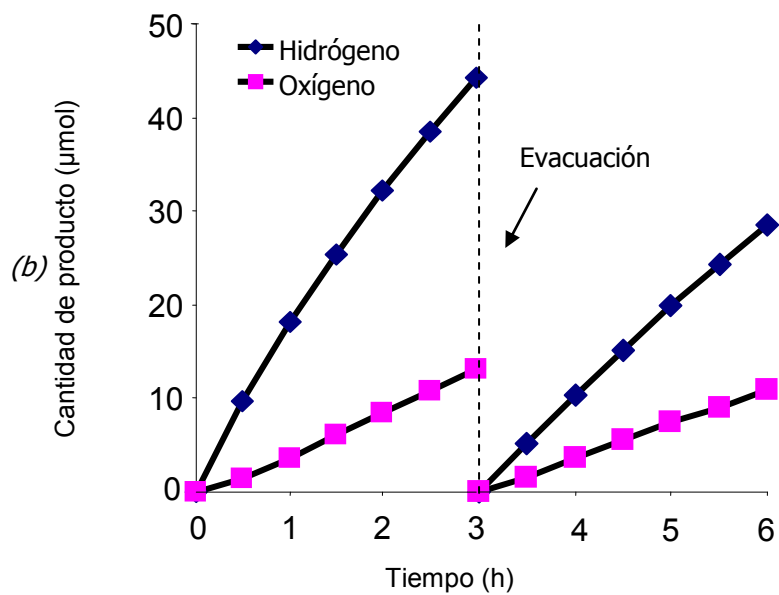
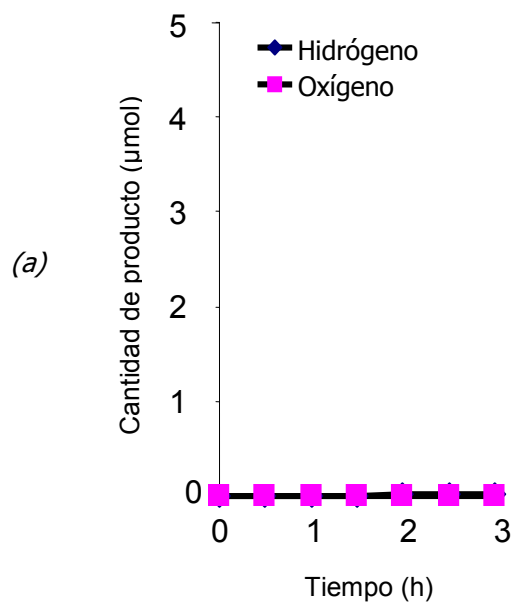
En general, los titanatos de sodio presentaron actividad fotocatalítica (figuras 3.17 a 3.20). El compuesto preparado por estado sólido e impregnado con 1% de RuO₂ mostró una actividad acorde con los resultados del material probado por Inoue [35] en condiciones similares (H₂: 17.6 μmol; O₂: 8.0 μmol).

Por otro lado, los materiales preparados por sol-gel exhibieron menor actividad con respecto al material de referencia. En vista de que a través del método de química suave se obtienen materiales con mayor área superficial en comparación con el método de estado sólido, y que la actividad depende

fuertemente de la concentración de sitios activos en la superficie, se decidió impregnar mayor contenido de RuO_2 para determinar su influencia en la actividad fotocatalítica.

a) Estado sólido

El titanato de sodio preparado por el método cerámico sin cocatalizador, no fue capaz de descomponer el agua en H_2 y O_2 (figura 3.17); sin embargo, al adicionar RuO_2 se produjeron cantidades importantes de dichos gases (H_2 : 9.50 μmol ; O_2 : 3.63 μmol). En el experimento de 6 h, la velocidad de formación de O_2 prácticamente permaneció constante, mientras que la velocidad de formación de H_2 decreció con respecto al tiempo. Este fenómeno nos lleva a pensar que prolongar el tiempo de reacción podría favorecer la producción estequiométrica de H_2 y O_2 .



b) Sol-gel a pH 9

De los materiales impregnados con 1% de RuO_2 , el calcinado a 800°C produjo H_2 y O_2 en cantidades cercanas a la relación estequiométrica (H_2 : $6.83 \mu\text{mol}$; O_2 : $3.13 \mu\text{mol}$), a diferencia del calcinado a 600°C (H_2 : $0.88 \mu\text{mol}$; O_2 : $0.20 \mu\text{mol}$) donde registró baja actividad fotocatalítica (figura 3.18). Adicionalmente, se probó el material calcinado a 800°C sin cocatalizador, y prácticamente no se registró evolución de O_2 (H_2 : $1.54 \mu\text{mol}$; O_2 : $0.19 \mu\text{mol}$) (figura 3.19).

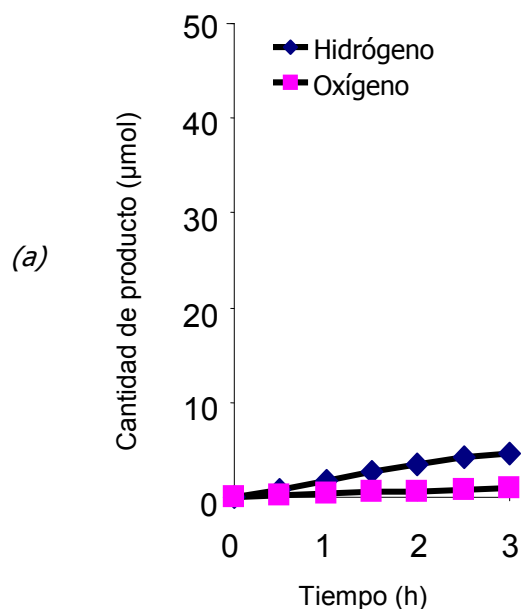
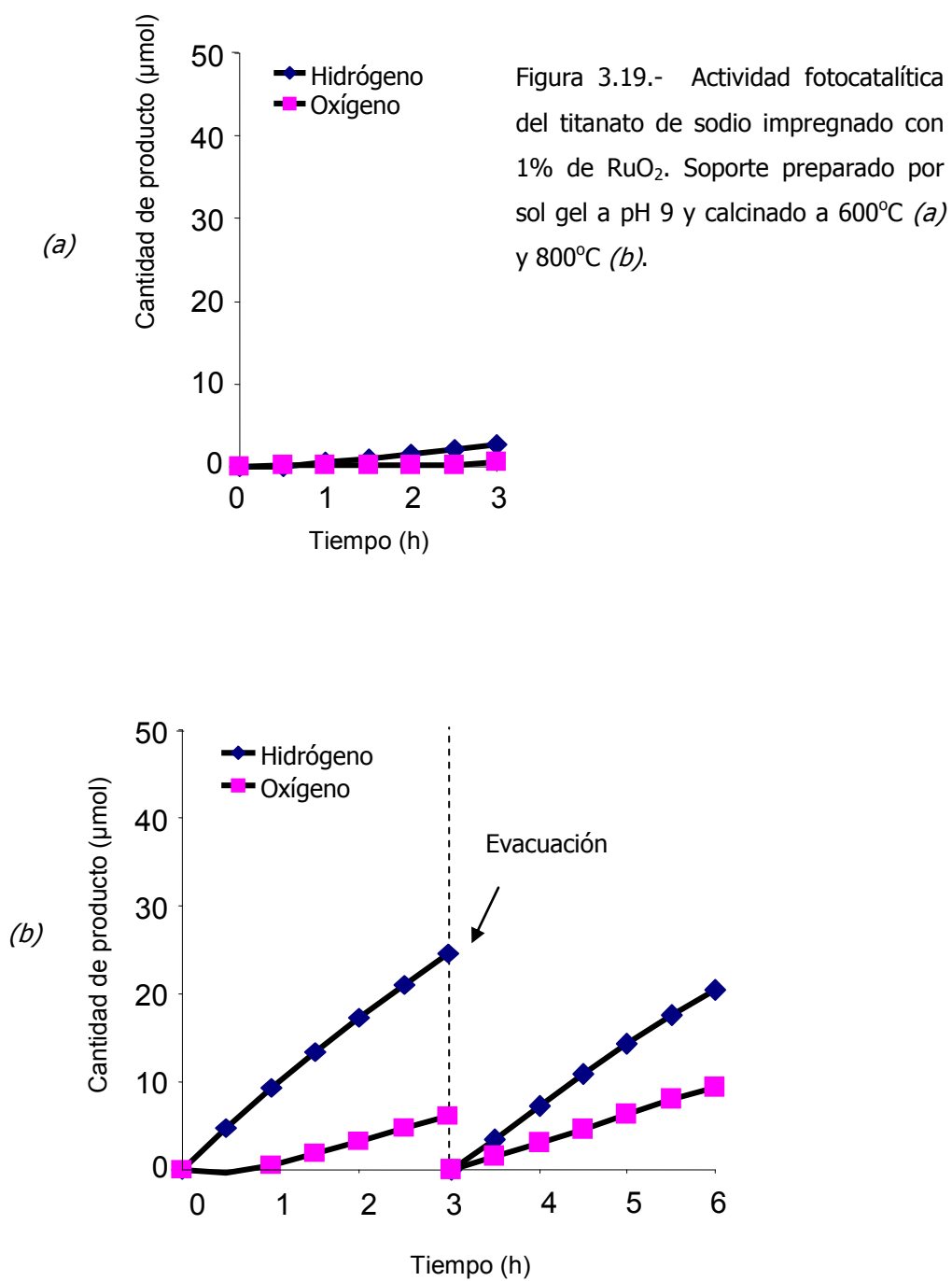


Figura 3.18.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio sin cocatalizador, preparado por sol-gel a pH 9 y calcinado a 800°C (a).



Al impregnar el material calcinado a 800°C con 10% de RuO_2 , se observó un ligero incremento en la producción de O_2 (H_2 : $13.72 \mu\text{mol}$; O_2 : $4.55 \mu\text{mol}$) con respecto al impregnado con 1%; mientras que la producción de H_2

prácticamente se duplicó. Asimismo, la relación molar H_2/O_2 superó a la estequiométrica (figura 3.20); es probable que prolongar el tiempo de reacción pudiera acercar esta relación a 2.

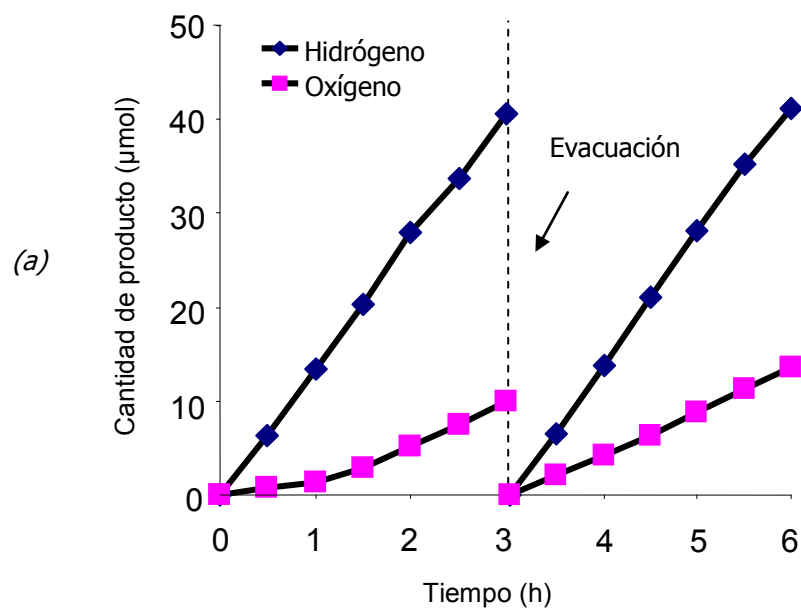


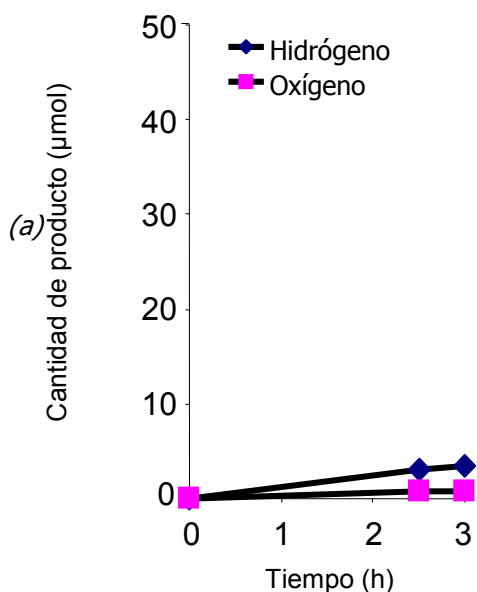
Figura 3.20.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio impregnado con 10% de RuO_2 . Soporte preparado por sol-gel a pH 9 y calcinado a 800°C (a).

3.5.4 Titanato de Sodio y Zirconio ($\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$)

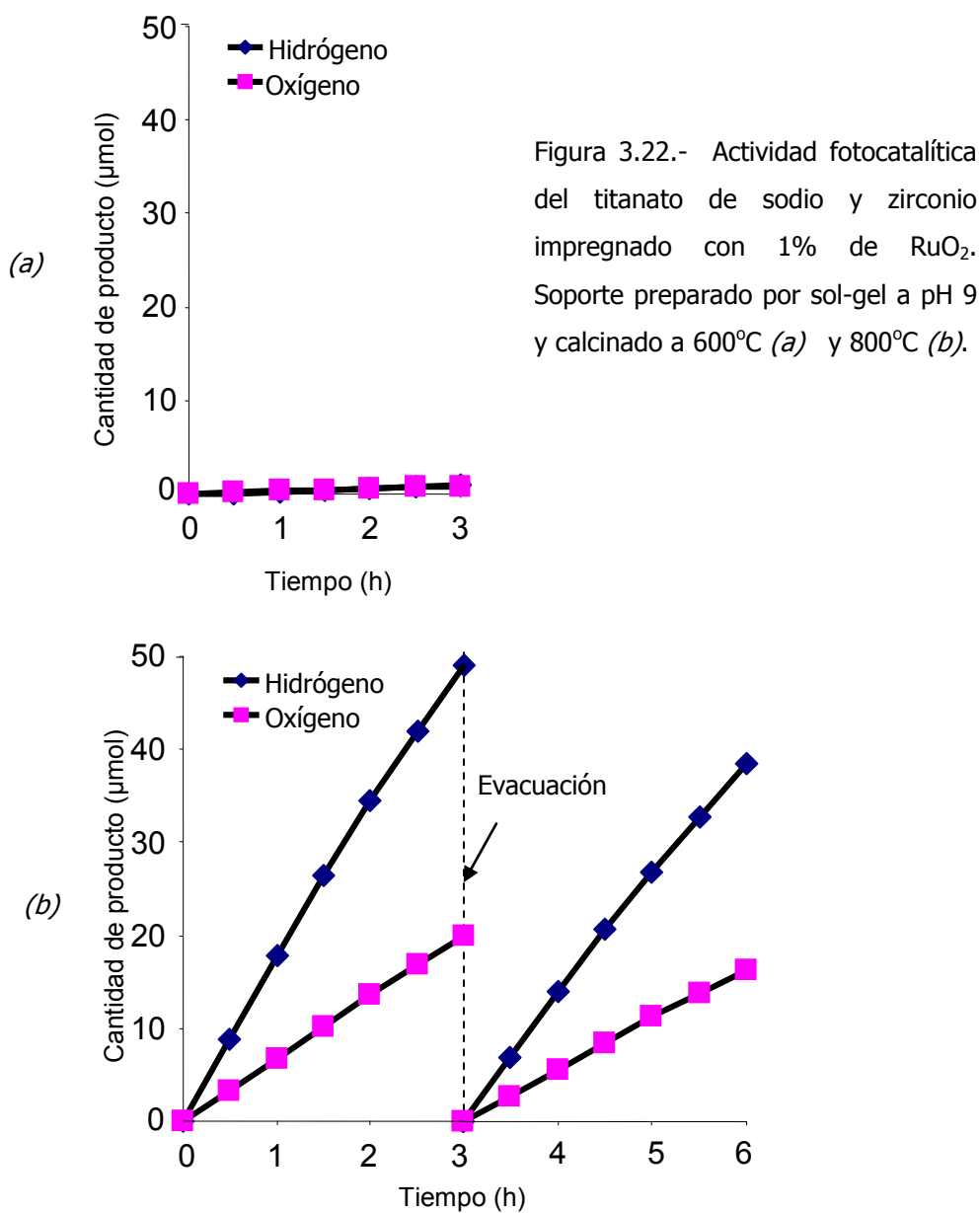
Las muestras de titanatos de sodio y zirconio mostraron la más alta actividad de todos los materiales preparados por sol-gel que fueron probados en la conversión fotocatalítica del agua.

a) Sol-gel a pH 9

De los geles calcinados, se probó el tratado a 800°C sin cocatalizador (figura 3.21). Bajo estas condiciones, el material presentó baja actividad fotocatalítica (H_2 : $0.29 \mu\text{mol}$; O_2 : $0.31 \mu\text{mol}$) tal como se observó en casos anteriores.



Al impregnar el calcinado con 1% de RuO_2 la actividad se incrementó notablemente (H_2 : 12.81 μmol ; O_2 : 5.41 μmol) (figura 3.22).



La velocidad de formación de H_2 decreció con respecto al tiempo, mientras que la señal del oxígeno fue constante; lo que nos lleva a pensar que al incrementar el tiempo de reacción, la relación molar tenderá a acercarse a la

relación estequiométrica. El calcinado a 600°C e impregnado con RuO₂ mostró baja actividad fotocatalítica (H₂: 0.29 μmol; O₂: 0.31 μmol).

Con el material calcinado a 800°C e impregnado con 10% de RuO₂ (figura 3.23) no se observaron cambios apreciables (H₂: 13.72 μmol; O₂: 4.55 μmol) en relación al impregnado con 1%.

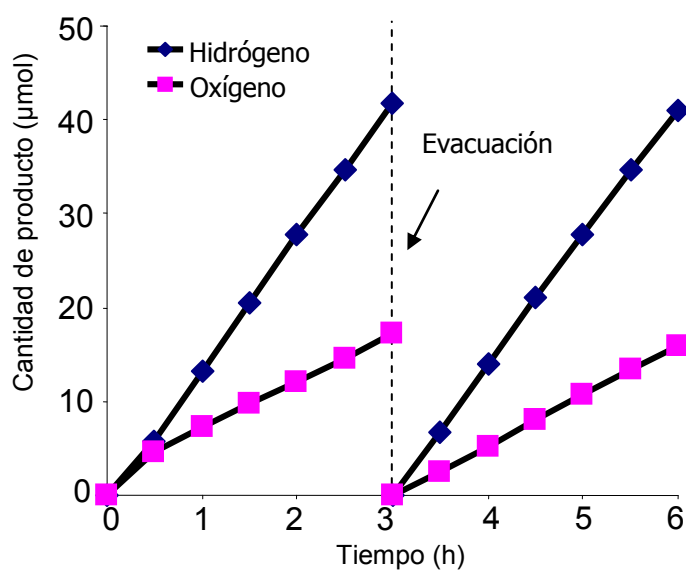


Figura 3.23.- Actividad fotocatalítica del titanato de sodio y zirconio preparado por sol-gel a pH 9, calcinado a 800°C e impregnado con 10% de RuO₂.

3.5.5 Análisis Comparativo de la Actividad Fotocatalítica de Compuestos con Estructura de Túneles Rectangulares

En la tabla 3.4 se presenta un resumen de los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales con estructura análoga de túneles rectangulares,

los cuales fueron probados en la conversión del agua. De acuerdo a esta tabla, los materiales probados sin cocatalizador no exhibieron propiedades fotocatalíticas. Asimismo, los titanatos de bario y litio exhibieron baja o nula actividad fotocatalítica en la conversión del agua en comparación con el resto de los titanatos probados.

Tabla 3.4- Velocidades de formación aparente de H_2 y O_2 ($\mu\text{mol/h}$) en la descomposición fotocatalítica del agua, mediante el uso de compuestos con estructura de túneles rectangulares preparados por estado sólido y sol-gel.

		Sol-gel					Estado sólido			
			Temperatura (°C)							
			600		800		900		1250	
Compuesto	Cocat.	pH	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
			Velocidad de formación aparente (μmol/h)							
Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ *	Sin RuO ₂	9	0.52	0.15	0.03	0.00			0.02	0.00
	1% RuO ₂		0.30	0.04	0.48	0.10			0.48	0.09
	Sin RuO ₂	3								
	1% RuO ₂		3.56	0.19	0.74	0.24				
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Sin RuO ₂	9			1.54	0.19	0.06	0.01		
	1% RuO ₂		0.88	0.20	6.83	3.13	9.50	3.63		
	10% RuO ₂				13.72	4.55				
Na ₂ ZrTi ₅ O ₁₃	Sin RuO ₂	9			1.19	0.26				
	1% RuO ₂		0.29	0.31	12.81	5.41				
	10% RuO ₂				13.69	5.29				
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ [33]	1% RuO ₂						17.6	8.0		

* Considerando los últimos tres datos de las curvas de actividad

Las relaciones molares H_2/O_2 mediante el uso de titanatos alcalinos, en todos los casos fueron superiores a la relación estequiométrica (tabla 3.5). Como se mencionó anteriormente el decaimiento de las curvas de H_2 para el caso de los experimentos a 6 h, nos lleva a pensar que el prolongar la duración de dichos experimentos, podría acercar la relación molar a la estequiométrica.

Tabla 3.5.- Relación molar H_2/O_2 en la descomposición fotocatalítica del agua mediante el uso de materiales con estructura de túneles rectangulares preparados por estado sólido y sol-gel.

		Sol-gel		Estado sólido
		Temperatura (°C)		
		600	800	900
Compuesto	Cocatalizador	Relación molar H_2/O_2		
$Na_2Ti_6O_{13}$	1% RuO_2	4.40	2.18	2.62
	10% RuO_2	-	3.01	-
$Na_2ZrTi_5O_{13}$	1% RuO_2	0.93	3.37	-
	10% RuO_2	-	3.59	-
$Na_2Ti_6O_{13}$ [34]	1% RuO_2	-	-	2.20

Considerando que la reacción de oxidación es etapa limitante respecto a la reacción de reducción (a causa de los requerimientos de un cocatalizador), los calcinados a 600°C exhibieron baja actividad fotocatalítica; mientras que en el caso de los calcinados a 800°C dichas actividades se incrementaron 14 y 16

veces respectivamente. Si bien el área superficial de los materiales en estudio se incrementó al disminuir la temperatura de calcinación, la baja actividad de los calcinados a 600°C podría estar relacionada con el bajo grado de cristalinidad del material a bajas temperaturas de calcinación.

Los titanatos alcalinos calcinados a 800°C exhibieron la mayor actividad de los materiales probados; siendo la relación de actividades del titanato preparado con zirconio, y titanato de sodio cercana a 1.7. Este resultado nos lleva a pensar que la sustitución de Ti^{4+} por Zr^{4+} en la red cristalina del titanato de sodio contribuyó a mejorar las propiedades fotocatalíticas de dicho material.

Por el método sol-gel se obtuvo el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mezclado con TiO_2 . Hemos considerado que la presencia de TiO_2 no produjo efectos en los resultados obtenidos, ya que se sabe que el TiO_2 requiere condiciones especiales (por ejemplo adición de agentes de sacrificio y Pt como cocatalizador) para ser activado en la conversión fotocatalítica del agua.

Por otro lado, la adición de 10% de RuO_2 incrementó la actividad del titanato de sodio en un factor de 1.4, comparado con el impregnado con 1%; mientras que en el caso del preparado con zirconio, prácticamente permaneció sin cambios. Estos resultados no indican la inexistencia de dependencia de la actividad con respecto al contenido de RuO_2 impregnado; por el contrario, será

importante en un futuro estudiar dicha dependencia, particularmente para el caso de los materiales preparados por métodos de química suave donde se obtiene mayor área superficial, y no es apropiado estandarizar el contenido de RuO_2 como tradicionalmente ha ocurrido en el caso de materiales preparados por reacción en estado sólido.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- Los materiales cerámicos isoestructurales $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$, preparados por sol-gel, calcinados a 800°C e impregnados con RuO_2 , y probados en la descomposición fotocatalítica del agua, exhibieron en ambos casos una actividad fotocatalítica 17 veces superior en la reacción de oxidación, con respecto a los calcinados a 600°C . Esto se atribuye al mayor grado de cristalinidad que presentan las muestras calcinadas a mayor temperatura.
- La sustitución de un átomo de Ti^{4+} por Zr^{4+} en el compuesto $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para obtener $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ por el método sol-gel a 800°C , incrementó 1.7 veces la velocidad de formación de O_2 con respecto al $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ también preparado por sol-gel a 800°C . Esto se atribuye a que el Zr^{4+} ($r_i = 0.84\text{\AA}$) tiene un radio iónico mayor que el Ti^{4+} ($r_i = 0.61\text{\AA}$), lo cual modifica la distorsión de los sitios octaédricos y consecuentemente sus propiedades fotocatalíticas.

- Por otro lado, el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ preparado por estado sólido altamente cristalino, al ser impregnado con RuO_2 presentó, en la reacción de oxidación, una actividad similar a la del correspondiente compuesto preparado por sol-gel a 800°C con mayor área superficial. Lo anterior podría estar relacionado con el grado de saturación de la suspensión provocado por la alta concentración de catalizador durante las pruebas fotocatalíticas (8.33 g/L). En este sentido el incremento en el área superficial podría favorecer la actividad fotocatalítica a menores concentraciones de catalizador.
- En el $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{ZrO}_{13}$ preparado por sol-gel no se detectaron impurezas de TiO_2 (rutilo) como en el caso del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Lo anterior indica que la presencia del Zr^{4+} , favorece la estabilización de la estructura del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.
- Los titanatos de bario y litio preparados por reacción en estado sólido y por el método sol-gel, e impregnados con RuO_2 , presentaron baja actividad en la fotooxidación del agua al ser irradiado con luz UV-visible. Es probable que la enorme distorsión de cada uno de los octaedros de los trímeros presentes en la estructura del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ comparado con las distancias de enlace correspondientes al $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ favorece la recombinación de los pares hueco-electrón.

- La adición de 1% de RuO_2 resultó en el aumento de las propiedades reductoras del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en una relación de 1 a 8, y en el caso del $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ en una relación de 1 a 44; por otro lado, no se observó cambio en la actividad del $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$. Considerando la oxidación del agua como el mecanismo limitante de la reacción, la baja producción de H_2 en el $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ sugiere que el soporte no desempeñó una función oxidante.
- Al incrementar a 10% el contenido de RuO_2 en los materiales preparados por sol-gel a pH 9 y calcinados a 800 °C, no se observó un comportamiento sistemático. En el $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ la velocidad de formación de O_2 se incrementó 16 veces; mientras que en $\text{Na}_2\text{TiZrO}_{13}$ prácticamente permaneció sin cambio. Lo anterior nos lleva a pensar que las diferencias microestructurales de los catalizadores influyen en la relación óptima entre el cocatalizador y el soporte.

Recomendaciones

- En los casos en que se observó un decremento en la velocidad de reacción de los materiales a estudiar, sería conveniente incrementar el tiempo de los experimentos, para determinar si hay un punto en que las velocidades de formación de H_2 y O_2 se hacen constantes y determinar si este punto coincide con la formación estequiométrica de H_2 y O_2 .
- Para optimizar las velocidades de formación de los productos de reacción en el caso de los materiales preparados por sol-gel, se recomienda estudiar los efectos de variar el tiempo de calcinación de los geles, así como el contenido de RuO_2 sobre la superficie.
- Estudiar el efecto de variar la concentración de catalizador para materiales con diferente orden de magnitud en el área superficial, esto con el fin de determinar las condiciones óptimas. En el caso de los hexatitanatos preparados por sol gel y calcinados a $800^\circ C$, se recomienda disminuir la concentración a 0.83 g/L y compararlo con el respectivo material preparado por estado sólido.

- Modificar la ruta de síntesis del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método sol-gel para controlar la formación de TiO_2 como subproducto de reacción y lograr la estabilización de la estructura sin incorporar Zr^{4+} en la red.

REFERENCIAS

- 1 Fujishima, A.; Rao, N.; T., Tryk, D. A. *Titanium Dioxide Photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology Reviews, (2000), 1, 1-21.
- 2 Domen, K.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Takata, T.; Kudo, A.; Kobayashi, K.; Inoue, Y. *New Aspects of Heterogeneous Photocatalysts for Water Decomposition*, Korean J. Chem. Eng., (2001), 18(6), 862-866.
- 3 Zou, Z.; Ye, J.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Direct Splitting of Water under Visible Light Irradiation with Oxide Semiconductor Photocatalyst*, Nature, (2001), Vol 414.
- 4 Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K.; *Recent Topics in Photoelectrochemistry: Achievements and Future Prospects*, Electrochimica Acta, (2000), 45, 2363-2376.
- 5 Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *Role of R in Bi₂RNbO₇ (R=Y, rare earth): Effect on Band Structure and Photocatalytic Properties*, J. Phys. Chem. B, (2002), Vol. 106, No. 3.
- 6 Domen, K.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Takata, T. *Photo and Mecano-Catalytic Overall Water Splitting Reactions to Form Hydrogen and Oxygen on Heterogeneous Catalysts*, Bull. Chem. Soc. Jpn., (2000), 73, 1307-1331.
- 7 Bamwenda, G. R.; Arakawa, H. *The Photoinduced Evolution of O₂ and H₂ from an Aqueous Suspension in the Presence of Ce⁴⁺/Ce³⁺*, Solar Energy Materials & Solar Cells 70, (2001), 1-14.
- 8 Ishikawa, A.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. *Oxisulfide Sm₂Ti₂S₂O₅ as a Stable Photocatalyst for Water Oxidation and Reduction under Visible Light Irradiation ($\lambda \leq 650$ nm)*, J. Am. Chem. Soc., (2002), 124, 13547-13553.
- 9 Shangguan, W.; Yoshida, A. *Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water on Nanocomposites Incorporating Cadmium Sulfide into the Interlayer*, J. Phys. Chem. B, (2002), 106, 12227-12230.

Referencias

- 10 Yamashita, Y.; Yoshida, K.; Kakihana, M.; Ushida, S.; Sato, T. *Polymerizable Complex Synthesis of $\text{RuO}_2/\text{BaTi}_4\text{O}_9$ Photocatalysts at Reduced Temperatures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity for Decomposition Water*, Chem. Mater., (1999), 11, 61-66.
- 11 Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *Surface Characterization of Nanoparticles of $\text{NiO}_x/\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$: Effects on Photocatalytic Activity*, J. Phys. Chem. B (2002), 106, 13098-13101.
- 12 Yoshino, M.; Kakihana, M.; Cho, W. S.; Kato, H.; Kudo, A.; *Polymerizable Complex Synthesis of Pure $\text{Sr}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_7$ Solid Solutions with High Photocatalytic Activities for Water Decomposition into H_2 and O_2* , Chem. Mater. (2002), 14, 3369-3376.
- 13 Baba, R.; Nakabayashi, S.; Fujishima, A. *Investigation of the Mechanism of Hydrogen Evolution During Photocatalytic Water Decomposition on Metal-Loaded Semiconductor Powders*, J. Phys. Chem., (1985) 89, 1902-1905.
- 14 Sayama, K.; Arakawa, H. *Effect of Carbonate Salt Addition on the Photocatalytic Decomposition of Liquid Water over Pt-TiO₂ Catalyst*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., (1997), 93(8), 1647-1654.
- 15 Sayama, K.; Arakawa, H. *Photocatalytic Decomposition of Water and Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide over ZrO_2 Catalyst*, J. Phys. Chem. (1993), 97, 3, 531-533.
- 16 Domen, K.; Kudo, A.; Onishi, T.; Kosugi, N.; Kuroda, H. *Photocatalytic Decomposition of Water into H_2 and O_2 over NiO-SrTiO_3 Powder. 1. Structure of the Catalyst*, J. Phys. Chem., (1986), 90, 292-295.
- 17 Domen, K.; Naito, S.; Onishi, T.; Tamaru, K. *Study of the Photocatalytic Decomposition of Water Vapor over a NiO-SrTiO_3 Catalyst*, J. Phys. Chem., (1982), 86, 3657-3661.
- 18 Yin, J.; Zou, Z.; Ye, J. *Photophysical and Photocatalytic Properties of $\text{MIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, and Ba}$)*, J. Phys. Chem. B, (2003), 107, 61-65.

Referencias

- 19 Kato, H.; Asakura, K.; Kudo, A. *Highly Efficient Water Splitting into H_2 and O_2 over Lanthanum-Doped $NaTaO_3$ Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure*, J. Am. Chem. Soc., (2003), 125, 3082-3089.
- 20 Ishihara, T.; Nishigushi, H.; Fukamachi, K.; Takita, Y. *Effects of Acceptor Doping to $KTaO_3$ on Photocatalytic Decomposition of Pure H_2O* , J. Phys. Chem. B, (1999), 103, 1, 1-3.
- 21 Yin, J.; Zou, Z.; Ye, J. *A Novel Series of the New Visible-Light-Driven Photocatalysts $MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ($M = Ca, Sr$ and Ba) with Special Electronic Structures*, J. Phys. Chem. B, (2003), 107, 4936-4941.
- 22 López-Rodríguez, E. M. *Estudio de la Actividad Catalítica y Fotocatalítica de la Familia de Perovskitas $ATaO_3$ ($A = Li, Na, K$) y Perovskitas Laminares $Sr_2M_2O_7$ ($M = Nb, Ta$)*, Tesis de Maestría, UANL (2005).
- 23 López-Rodríguez, E. M. Garza Tovar, L.; Treviño Flores, N.; Torres-Martínez, L. M.; López, T. *Sol-Gel Synthesis of the Group of Compounds $ATaO_3$ ($A = Li, Na, K$) and $Sr_2M_2O_7$ ($M = Nb, Ta$); and Evaluation of Its Applications as Photocatalysts*, MRS, Cancún, Mexico (2003).
- 24 Sayama, K.; Tanaka, A.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T. *Photocatalytic Decomposition of Water over Platinum-Intercalated $K_4Nb_6O_{17}$* , J. Phys. Chem., (1991), 95, 1345-1348.
- 25 Ikeda, S.; Hara, M.; Kondo, K. M.; Domen, K.; Takahashi, H.; Okubo, T.; Kakihana, M. *Preparation of $K_2La_2T_3O_{10}$ by Polymerized Complex Method and Photocatalytic Decomposition of Water*, Chem. Mater., (1998) 10, 72-77.
- 26 Kudo, A.; Omori, K.; Kato, H. *A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline $BiVO_4$ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties*, J. Am. Chem. Soc., (1999), 121, 11459-11467.

Referencias

- 27 Kudo, A.; Kato, H.; Nakagawa, S. *Water Splitting into H_2 and O_2 on New $Sr_2M_2O_7$ ($M = Nb$ and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity*, J. Phys. Chem. B, (2000), 104, 571-575.
- 28 Kato, H.; Kudo, A. *Photocatalytic Decomposition of Pure Water into H_2 and O_2 over $SrTa_2O_6$ Prepared by a Flux Method*, Chem Letts., (1999) 1207-1208.
- 29 Kudo, A. *Development of Photocatalyst Materials for Water Splitting with the Aim at Photon Energy Conversion*, J. Cer. Soc. Jap., (2001), 109 [6], S81-S88.
- 30 Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *Substitution Effects of In^{3+} by Al^{3+} and Ga^{3+} on the Photocatalytic and Structural Properties of the Bi_2InNbO_7* , Chem. Mater., (2001) 13, 1765-1769.
- 31 Bernal Rodríguez, D.; *Síntesis y Propiedades Fotocatalíticas de Bi_2MNbO_7 ($M = In^{3+}$, Al^{3+} , Fe^{3+} , Sm^{3+})*, Tesis de Maestría, UANL, (2005).
- 32 Bernal Rodriguez, D.; Garza Tovar, L. L.; Treviño Flores, N. N.; Lopez, T.; Torres-Martínez, L. M. *Synthesis and Photocatalytic Properties of Bi_2MNbO_7 ($M = In^{3+}$, Al^{3+} , Fe^{3+} , Sm^{3+})*, MRS, Cancun, Mexico (2003).
- 33 Kohno, M.; Kaneko, T.; Ogura, S.; Sato, K.; Inoue, Y. *Dispersion of Ruthenium Oxide on Barium Titanates ($Ba_6Ti_{17}O_{40}$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$, $BaTi_4O_9$ and $Ba_2Ti_9O_{20}$) and Photocatalytic Activity for Water Decomposition*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., (1998), 94(1), 89-94.
- 34 Ogura, S.; Kohno, M.; Sato, K.; Inoue, Y. *Photocatalytic Properties of ($M = Na, K, Rb, Cs$) with $M_2Ti_6O_{13}$ Rectangular Tunnel and Layer Structures: Behavior of a Surface Radical Produced by UV Irradiation and Photocatalytic Activity for Water Decomposition*, Phys. Chem. Chem. Phys., (1999), 1, 179-183.
- 35 Inoue, Y.; Kubokawa, T.; Sato, K. *Photocatalytic Activity of Alkali-Metal Titanates Combined with Ru in the Decomposition of Water*, J. Phys. Chem., (1991), 95, 4059-4063.

Referencias

- 36 Ishihara, T.; Nishigushi, H.; Fukamachi, K.; Takita, Y. *Effects of Acceptor Doping to $KTaO_3$ on Photocatalytic Decomposition of Pure H_2O* , J. Phys. Chem. B, (1999), 103, 1, 1-3.
- 37 Ortega W. *Síntesis, Caracterización y Aplicación de Compuestos Cerámicos del Tipo $M_2TiO_6O_{13}$ ($M = Li^+, Na^+, K^+$) como Agentes Fotocatalíticos*, Tesis de maestría, UANL (2003).
- 38 Dussarrat, C.; Howie, R. A.; Mather, G. C.; Torres-Martinez, L.; West, A. R. *Crystal Structure of $Ba_2Li_{2/3}Ti_{16/3}O_{13}$* , J. Mater. Chem., (1997), 7(10), 2103-2106.
- 39 Leyva, E.; Moctezuma, E.; Ruíz, M. G.; Torres-Martinez, L. *Photodegradation of Phenol and 4-Chlorophenol by $BaO-Li_2O-TiO_2$ Catalysts*, Catalysis Today, (1998), 40 367-376.
- 40 Hernandez, A.; Torres-Martinez, L. M.; Sanchez-Mora, E.; Lopez, T.; Tzompantzi, F. *Photocatalytic Properties of $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ Sol-Gel*, J. Mater. Chem., (2002), 12, 2820-2824.
- 41 Hernández, A. *Síntesis del Compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ Vía Sol-Gel, y Estudio de sus Propiedades Catalíticas y Fotocatalíticas*, Tesis doctoral, UANL (2003).
- 42 Hernandez, A.; Torres-Martinez, L. M.; Lopez, T. *Synthesis of $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ Sol-Gel at Basic Conditions*, Mat. Lett., (2002), 54, 62-69.
- 43 Hernandez, A.; Torres-Martinez, L. M.; Lopez, T. *Preparation of Ternary Compound $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ by the Sol-Gel Process*, Mat. Lett., (2000), 45, 340-344.
- 44 Castillo-Torres, L. G. Comunicación personal, UANL (2003).
- 45 Garza-Tobar, L. L.; Torres-Martínez, L. M.; Ramos-Garza, J. S.; Castillo-Torres L. G. *Photocatalytic Behavior of $Na_2ZrTi_5O_{13}$ sol-gel*, Mat. Science Forum (2005), 486-487, 57-60.
- 46 Garza Tovar, L.; Torres-Martínez, L. M. *Synthesis of $Na_2ZrTi_5O_{13}$, a Compound with Rectangular Tunnel Structure*. Artículo en proceso (2006).
- 47 Ramos, S. *Síntesis, Caracterización y Propiedades Fotocatalíticas de Materiales Cerámicos en la Degradación de Colorantes en Aguas*, Tesis de Licenciatura, UANL (2005).
- 48 Torres-Martinez, L. M.; Suckut, C.; Jimenez, R.; West, A. R. *Phase Formation and Electrical Properties in the System $BaO-LiO_2-TiO_2$* , J. Mater. Chem. (1994), 4(1), 5-8.

Referencias

- 49 Inoue, Y. Comunicación personal, Universidad Tecnológica de Nagaoka, Japón, (2004).
- 50 Inoue, Y. Laboratory; Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Japan (2004).
- 51 Fabry, P.; Ramírez-Salgado, J. Djuradob, E. *Synthesis of sodium titanate composites by sol-gel method for use in gas potentiometric sensors*, J. Eur. Ceram Soc, (2003), 24, 2477-2483.
- 52 Domen, K.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Takata, T.; Kudo, A.; Kobayashi, K.; Inoue, Y. *New Aspects of Heterogeneous Photocatalysts for Water Decomposition*, Korean J. Chem. Eng., (2001), 18(6), 862-866.
- 53 Lewis, N. S. *Frontiers of Research in Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, Journal of Electroanalytical Chemistry, (2001), 508, 1-10.
- 54 Heering, W. *Doped UV Arc Lamps Performances and Limits of Operation*, Universidad de Karlsruhe, Alemania (2000).
- 55 Cassano, A. E.; Alfano, O. M. *Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors*, Catalysis Today, (2000), 58, 167-197.
- 56 Cabrera, M. I.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. *Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate*, J. Phys. Chem., (1996), 100, 20043-20050.
- 57 Alfano, O. M.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E.; Dillert, R.; Goslich, R. *Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and Solar Light*, Catalysis Today, (2000), 58, 199-230.
- 58 Romero, R. L.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. *Cylindrical Photocatalytic Reactors. Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Annular Space*, Ind. Eng. Chem. Res., (1997), 36, 3094-3109.
- 59 Romero, R. L.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. *Radiation Field in an Annular, Slurry Photocatalytic Reactor. 2. Model and Experiments*, Ind. Eng. Chem. Res., (2003), 42, 2479-2488,.

Referencias

- 60 Rosseti, G.; Albizzati, E.; Alfano, O. M. *Reactores Solares para la Realización de Reacciones Aplicadas al Abatimiento de Contaminación Ambiental en Medios Acuosos*, Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET-UNLitoral), Argentina, (1999).
- 61 Cabrera, M. I.; Brandi, R. J.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. *Propiedades Ópticas para el Diseño de los Sistemas Fotocatalíticos de Lecho Suspendido Dedicados al Abatimiento de la Contaminación en Medios Acuosos*, INTEC (UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina.
- 62 Davydov, L.; Pratsinis, S. E.; Smirniotis, P. G. *The Intrinsic Catalytic Activity in Photoreactors*, Environ. Sci. Technol., (2000), 34, 335-344.
- 63 Davydov, L.; Smirniotis, P. G.; Pratsinis, S. E. *Novel Differential Reactor for the Measurement of Overall Quantum Yields*, Ind. Eng. Chem. Res., (1999), 38, 1376-1383.
- 64 Brucato, A.; Rizzuti, L. *Simplified Modeling of Radiant Fields in Heterogeneous Photoreactors. 1. Case of Zero Reflectance*, Ind. Eng. Chem. Res., (1997), 36, 4740-4747.
- 65 Brucato, A.; Rizzuti, L. *Simplified Modeling of Radiant Fields in Heterogeneous Photoreactors. II. Case of Zero Reflectance*, Ind. Eng. Chem. Res., (1997), 36, 4748-4755.
- 66 Blesa, M. A.; Sanches, B. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, CYTED, Buenos Aires, (2001).
- 67 Doumen, K.; Kudo, A.; *Perovskite NaTaO₃ and HPb₂Nb₃O₁₀ Photocatalyst Doped with Lanthanoid Elements*, (2001), JP2001232191, patente escrita en japonés.
- 68 Herrmann, J. M. Comunicación personal, Ecole Centrale de Lyon, Laboratory of Photocatalysis, Ecully Cedex, Francia (2003).
- 69 Kato, H.; Kudo, A. *Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na, and K)*, J. Phys. Chem. B, (2001), 105, 4285-4292.

APÉNDICE 1

REACTOR FOTOCATALÍTICO PARA LA CONVERSIÓN DEL AGUA

La construcción de un reactor fotocatalítico para reacciones heterogéneas, involucra al menos cuatro aspectos fundamentales: la fuente de radiación, la geometría del reactor, el monitoreo de la reacción, y el método de muestreo. En este capítulo se introducirán las bases para la construcción de estos reactores fotocatalíticos, y se presentarán los más comúnmente utilizados en fotocatálisis. Adicionalmente, se expondrán los requerimientos necesarios para establecer un sistema de reacción apropiado para llevar a cabo la conversión fotocatalítica del agua.

A1.1 FUENTES DE RADIACIÓN

A1.1.1 Radiación Solar

De acuerdo a la ley de Planck todos los cuerpos emiten radiación electromagnética con una distribución espectral que es función de la temperatura. La superficie del sol se encuentra a 6000 K, lo que da origen a la

generación de una gran cantidad de energía radiante (1.2×10^{34} J/año) particularmente entre 0.25 μm y 3.00 μm de longitud de onda.

Una pequeña porción de la radiación producida por el sol alcanza la atmósfera terrestre (5.5×10^{24} J/año), donde aproximadamente el 50% es reflejada o absorbida. La radiación que alcanza la superficie terrestre participa en múltiples procesos. Por ejemplo, el proceso natural de fotosíntesis requiere aproximadamente 0.1% de la luz disponible, mientras que los seres humanos consumimos el equivalente a sólo 0.01%.

Otro dato interesante es que la energía total acumulada en todas las fuentes fósiles existentes equivaldría a la energía solar de sólo 7 días. Por otro lado, si desarrolláramos una tecnología con una eficiencia de 10% en la conversión solar, sería necesario cubrir un área del orden de 1×10^5 km^2 para satisfacer la demanda energética mundial [52].

Dentro de las tecnologías que aprovechan la energía lumínica, las celdas fotovoltaicas son dispositivos costosos con eficiencias de conversión energética de 20–25%. La fotosíntesis (combustibles fósiles y biomasa), tiene una eficiencia de conversión de sólo 3-4%, sin mencionar los problemas asociados a la conservación del medio ambiente. Por otro lado, la celda fotoelectroquímica

es una tecnología intermedia, con eficiencias de hasta 15-17% en la producción de energía eléctrica y 10% en la electrólisis del agua [53].

A diferencia de los métodos anteriores, la fotocatalisis ha sido señalada como una tecnología limpia y con un enorme potencial para ser utilizada a escala masiva [52]; actualmente existen fotocatalizadores con eficiencias energéticas de hasta 56% utilizando radiación con una longitud de onda de 270 nm [19]. En este sentido, considerables esfuerzos se han invertido en el desarrollo de fotocatalizadores capaces de ser activados por luz visible, la cual constituye el 43% de la energía solar que incide sobre la corteza terrestre.

Para optimizar el aprovechamiento de la luz visible del espectro solar, es necesario el uso de materiales semiconductores con bandas de energía prohibida cercanas a 1.8 eV. Sin embargo, hasta el momento no se han desarrollado sistemas estables y eficientes para su uso práctico.

En la actualidad, se han desarrollado materiales sensibles a la luz UV. Si bien la radiación de esta naturaleza corresponde a sólo el 4% de la luz solar, estos estudios continúan siendo fundamentales en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas.

Por otro lado, los problemas asociados con la variabilidad en la intensidad de la radiación solar con respecto al tiempo y ubicación geográfica, afectan la reproducibilidad de los experimentos. Por tal motivo, los estudios con radiación UV y visible generalmente se llevan a cabo en reactores experimentales irradiados por fuentes de luz artificial.

A1.1.2 Fuentes de Radiación Artificial

La lámpara de arco de mercurio es el dispositivo más utilizado en procesos que requieren radiación ultravioleta de alta energía. Este dispositivo consiste de una cápsula tubular de cuarzo herméticamente sellada, y transparente a la radiación con longitud de onda superior a 190 nm. La cápsula almacena un par de electrodos y pequeñas cantidades de mercurio. Al hacer pasar una corriente a través del vapor de mercurio se produce energía radiante. Este fenómeno ocurre debido a que los electrones libres colisionan con los átomos de mercurio produciendo transiciones electrónicas que al regresar a su estado basal, emiten cuantos de energía con longitudes de onda características.

El espectro de radiación emitido, depende del diámetro y calidad del tubo de cuarzo, presión de mercurio, temperatura de la pared y posición de quemado [54]. Las lámparas de mercurio se clasifican en: lámparas de baja presión, media presión y alta presión.

Las lámparas de baja presión son dispositivos de baja intensidad y bajo costo que suelen utilizarse en procesos fotocatalíticos tales como la degradación de compuestos orgánicos, donde el uso de fuentes de radiación artificial a gran escala es económicamente viable. Estos dispositivos presentan un espectro de emisión con un pico característico a 254 nm. Sin embargo, los catalizadores que son capaces de ser activados con radiación de alta energía ($E_g > 4$ eV) no son aplicables a la descomposición fotocatalítica del agua, ya que la porción de radiación con energía superior a 300 nm en la región UV del espectro solar es inferior a 0.01%.

En la búsqueda de nuevos fotocatalizadores para la conversión del agua, se hace necesario el uso de una fuente de radiación intensa. Tal es el caso de las lámparas de mercurio de alta presión las cuales emiten radiación UV principalmente a 254 nm y 365 nm.

Por otro lado, en los estudios con luz visible y UV-visible suelen utilizarse lámparas de gases nobles como el xenón, cuya fabricación es muy similar a las lámparas de arco de mercurio. Estas lámparas emiten un espectro muy amplio y radiación intensa en la región del visible.

Las fuentes antes mencionadas producen radiación policromática. Esta característica hace difícil predecir el comportamiento de los reactores fotocatalíticos. Para reducir el espectro de emisión, en ocasiones se utilizan filtros ópticos o recubrimientos especiales; sin embargo, la selectividad en el espectro de emisión también contribuye a disminuir la intensidad de la radiación, por lo que generalmente los medios filtrantes no son utilizados para la conversión del agua.

A1.2 MODELADO DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS

A diferencia de los reactores catalíticos donde la reacción es activada térmicamente, las reacciones fotocatalíticas son activadas por la absorción de energía lumínica. Esta característica hace de la geometría un factor muy importante a causa de la naturaleza de propagación de la luz.

Tanto los balances de materia y energía tradicionales, como la cinética de reacción, no son suficientes para describir el comportamiento de los reactores fotocatalíticos; ya que sin importar el mecanismo de reacción, la etapa inicial siempre es un proceso fotoquímico que depende de la velocidad local de absorción de fotones (LVREA) a través del volumen del reactor. Esta particularidad hace necesario conocer la distribución espacial de la radiación

dentro del reactor, misma que puede ser evaluada mediante la ecuación de transferencia radiativa (RTE).

La RTE describe los fenómenos ópticos que ocurren entre la radiación incidente y el catalizador en términos de la distribución espacial de intensidades espectrales específicas $I_\lambda(s, \underline{\Omega}, t)$ [55]. De acuerdo a ésta (ecn. A1.1), la radiación en un punto $s(x)$ en el espacio, con una dirección de propagación $\underline{\Omega}$ viajando a través de distancias medidas por el parámetro espacial s , puede ser cambiada por (a) una ganancia de fotones por emisión, (b) una pérdida de fotones por absorción, (c) una pérdida de fotones por dispersión y (d) una ganancia de fotones por dispersión.

$$\underbrace{\kappa_\lambda(s, t) I_\lambda(s, \underline{\Omega}, t)}_{\text{absorción}} + \underbrace{\sigma_\lambda(s, t) I_\lambda(s, \underline{\Omega}, t)}_{\text{dispersión independiente}} = \underbrace{j_\lambda^e(s, t)}_{\text{emisión}} + \underbrace{\frac{\sigma_\lambda(s, t)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_\lambda(s, \underline{\Omega}', t) d\Omega'}_{\text{dispersión múltiple}} \quad (\text{ecn. A1.1.})$$

La RTE puede simplificarse considerando que el término emisión no tiene efectos importantes a bajas temperaturas. La función de distribución para la dispersión de fotones ($p(\underline{\Omega} \rightarrow \underline{\Omega})$) considera el fenómeno de dispersión múltiple, y se elige de acuerdo al ajuste de los datos experimentales; se ha visto que el ajuste de los datos para el TiO_2 se logra con la función de fase isotrópica ($p(\underline{\Omega} \rightarrow \underline{\Omega}) = 1$) [55]. Por otro lado, las constantes de absorción $\kappa_\lambda(s, t)$ y dispersión $\sigma_\lambda(s, t)$ son propiedades ópticas del medio que además dependen de

las propiedades microestructurales del catalizador; estas constantes se evalúan a partir de espectroscopía UV-visible [56].

La ecuación integro-diferencial anterior no es sencilla de resolver, incluso para las geometrías más simples, particularmente por la contribución de la dispersión múltiple. Cabe mencionar que esta expresión matemática considera además estado estacionario, dispersión elástica y el uso de radiación monocromática, y sólo es aplicable para condiciones específicas de pH, temperatura, agitación y pretratamiento del polvo.

La evaluación de $I_{\lambda}(s, \underline{\Omega}, t)$ depende de la geometría del sistema y las características del espectro de emisión, y su complejidad hace necesario el uso de modelos teóricos y métodos computacionales para ser evaluada.

Una vez conocida $I_{\lambda}(s, \underline{\Omega}, t)$ es posible calcular la LVREA para el caso de radiación policromática integrando a través del volumen de reacción para cualquier punto r (ecn. 2.2).

$$LVREA = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{\Omega} \kappa_{\lambda} I_{\lambda}(r, \underline{\Omega}) d\Omega d\lambda \quad (\text{ecn. 2.2})$$

Pocos autores refieren al diseño de reactores fotocatalíticos. Se han publicado los modelos matemáticos de varios arreglos geométricos para el

aprovechamiento de la luz solar y artificial; entre ellos los reactores plano, anular, y de lecho fluidizado. Para profundizar en el tema, se recomiendan los trabajos de Alfano y Cassano [55-61], Davydov [62, 63], Brucato [64, 65] y Blesa [66].

A1.3 REACTORES EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN FOTOCATÁLISIS

En función de la posición de la fuente de radiación con respecto al cuerpo del reactor, podemos distinguir dos clases de reactores: Los reactores de radiación interna y los reactores de radiación externa. A continuación se presentan las características de ambas clases de reactores, así como el estudio comparativo de varios arreglos geométricos, incluyendo los utilizados regularmente en la conversión fotocatalítica del agua.

A1.3.1 Reactores de Radiación Externa

a) Tanque agitado

El tanque agitado consiste de un contenedor cilíndrico con un sistema de agitación magnética (figura A1.1). Posee la ventaja de mantener la suspensión en flujo turbulento y por consiguiente proporciona altos coeficientes de transferencia de masa entre reactivos y productos. En el arreglo tradicional, la

fuentes de radiación se colocan en la parte superior del contenedor e irradian directamente sobre la superficie de la suspensión.

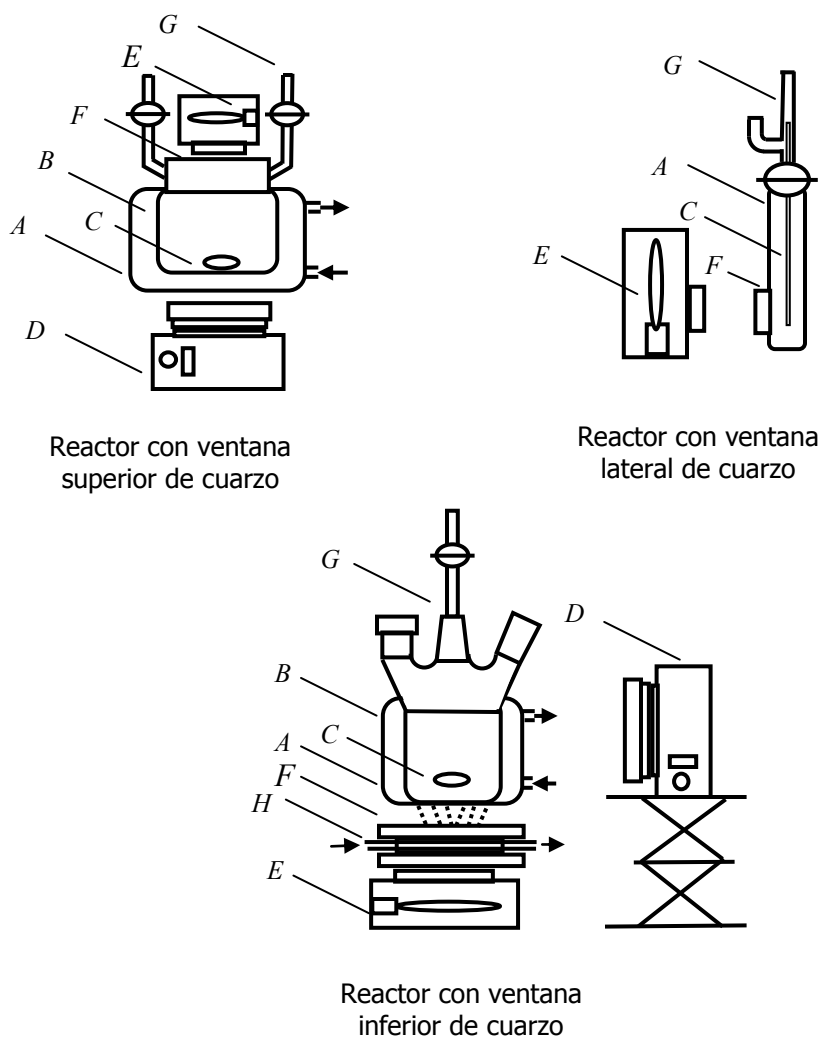


Figura A1.1.- Arreglos geométricos de reactores de radiación externa, comúnmente utilizados en fotocatalisis heterogénea con fase líquida. Cuerpo del reactor (A), sistema de refrigeración (B), barra de agitación (C), agitador magnético (D), fuente de radiación (E), ventana óptica (F), salida al analizador de gases (G), y celda de agua con ventana óptica (H).

La principal desventaja del tanque agitado, es el bajo aprovechamiento de la radiación, ya que sólo una fracción de la luz emitida por la lámpara incide sobre el medio de reacción. Además, así como la luz UV proveniente del sol interacciona con la atmósfera antes de llegar a la superficie terrestre, también la radiación UV producida por una fuente de radiación artificial disminuye su intensidad con el trayecto óptico, por lo que este arreglo no suele utilizarse en procesos que requieren radiación UV intensa.

Otros arreglos similares poseen una ventana óptica de cuarzo situada en la parte superior [67], en la base [68] o por un costado [49]. La ventaja que presentan estas geometrías con respecto al arreglo tradicional, es la posibilidad de adaptar un sistema para la medición de productos de reacción en fase gas; cabe mencionar que a este arreglo es posible adaptar un sistema de agitación magnético o mediante burbujeo.

A1.3.2 Reactores de Radiación Interna

a) Reactor anular

El reactor anular está constituido por dos tubos concéntricos entre los cuales se coloca la suspensión; mientras que una fuente de radiación se introduce a través del eje central (figura A1.2). Este arreglo es capaz de

aprovechar una mayor cantidad de luz comparado con el tanque agitado, ya que la suspensión prácticamente envuelve la fuente de radiación, disminuyendo así las pérdidas por extinción atmosférica. Si bien este arreglo es adecuado para el uso de luz ultravioleta, requiere de un sistema de agitación externo para mejorar la transferencia de masa entre reactivos y productos. Cabe mencionar que la geometría de este reactor lo hace impráctico cuando se requiere monitorear productos de reacción en fase gaseosa (por ejemplo en la descomposición fotocatalítica del agua).

b) Reactor con celda de inmersión

El reactor con celda de inmersión es una variante del reactor anular que incorpora las ventajas del tanque agitado. El arreglo está constituido por un contenedor de vidrio con geometría cilíndrica, dentro del cual se introduce la suspensión. Al igual que el tanque agitado tradicional, cuenta con un sistema de agitación magnética. El reactor posee un acceso central para introducir una celda, que a su vez contiene una lámpara que irradia desde el eje a la periferia. Este tipo de reactor ha sido utilizado por el grupo de Kudo [69] en la descomposición fotocatalítica del agua.

Reactores de radiación interna

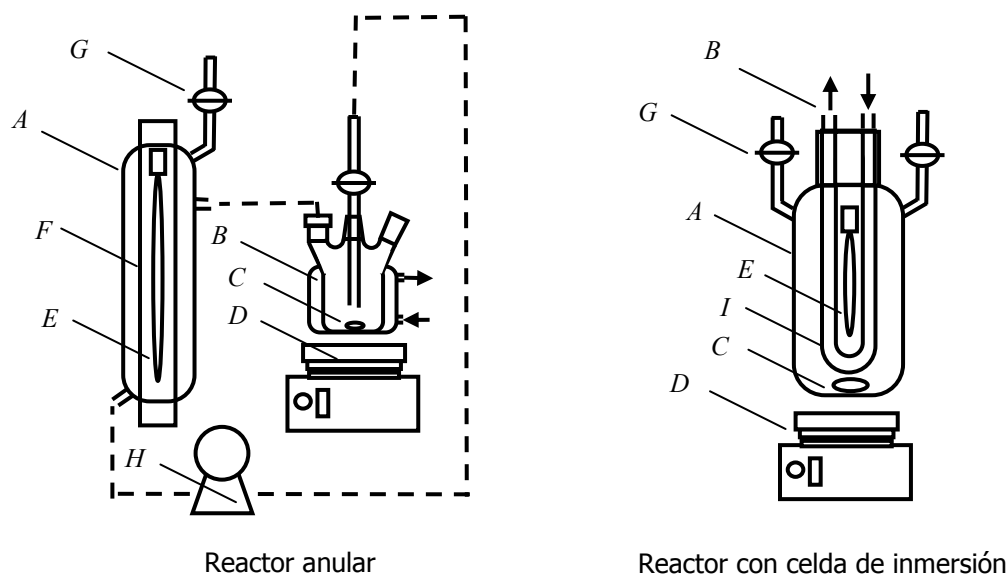


Figura A1.2.- Arreglos geométricos de reactores de radiación interna, comúnmente utilizados en fotocatalisis heterogénea con fase líquida. Cuerpo del reactor (A), sistema de refrigeración (B), barra de agitación (C), agitador magnético (D), fuente de radiación (E), ventana óptica (F), salida al analizador de gases (G) y bomba de recirculación (H).

A1.4 MEDICIÓN Y MUESTREO DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

A diferencia de las reacciones de degradación de compuestos orgánicos y reducción de metales pesados, donde comúnmente el seguimiento a la reacción se lleva a cabo por espectroscopía UV-visible y/o cromatografía de líquidos, los productos de reacción en la conversión del agua están en fase gaseosa. La técnica analítica más difundida para detectar H_2 y O_2 es la cromatografía de gases. Esta técnica analítica utiliza un detector de conductividad térmica y argón

como gas portador. El argón es un gas inerte con una conductividad térmica menor a la del H_2 , O_2 y N_2 por lo que no produce interferencia en las mediciones. Este gas también se utiliza para suministrar y controlar la atmósfera inerte dentro del reactor previo al inicio del proceso fotocatalítico.

La principal limitación de la técnica mencionada es la sensibilidad del detector. Se ha visto que a presión atmosférica, las concentraciones de H_2 y O_2 producidas mediante el uso de materiales con baja actividad fotocatalítica, se encuentran por debajo de los niveles del detector de conductividad térmica; lo que se ha atribuido a las bajas velocidades de desorción de los productos formados [14]. Algunos autores han resuelto este problema llevando a cabo la reacción en una atmósfera de vacío, aproximadamente a 100 torr [49].

Por otro lado, el requerimiento de una presión negativa durante las pruebas fotocatalíticas, restringe en gran medida las posibilidades de medición de los productos de reacción. Para conservar la hermeticidad dentro del sistema es necesario que la operación de muestreo sea en línea. Este método involucra el uso de una válvula de 6 vías, la cual posee un volumen para muestreo donde se almacena cierto volumen de gas. La válvula tiene dos posiciones, cada una de las cuales interconecta el volumen del muestreador con la atmósfera interna del reactor o la del cromatógrafo de gases, sin la necesidad de romper el vacío dentro del sistema [49].

A1.5 ELEMENTOS DE UN FOTOREACTOR PARA LA CONVERSIÓN DEL AGUA

Considerando que los fotocatalizadores más activos reportados en la literatura presentan E_g superior a 3 eV, y que dichos estudios constituyen la base para el entendimiento en el diseño de nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas, en el presente trabajo se decidió abordar el tema referente a la construcción de un reactor fotocatalítico activado por luz UV. La luz UV (a diferencia de la luz visible) tiene un alto coeficiente de extinción atmosférica; ésto significa que mientras mayor sea el trayecto óptico, la radiación aprovechable será menor. En este sentido, el reactor de radiación interna, particularmente el reactor con celda de inmersión, tiene las características adecuadas para disminuir el trayecto óptico de la radiación en comparación al resto de las geometrías, por lo que hemos seleccionado este tipo de sistema para la construcción del reactor fotocatalítico.

El empleo de la cromatografía de gases en línea como técnica analítica, implica la construcción de un reactor hermético, capaz de mantener las condiciones de vacío requeridas durante el período de reacción, y de esta forma lograr adaptar un sistema de medición confiable.

Tanto las pruebas de hermeticidad como las operaciones rutinarias de evacuación y suministro de argón al sistema de reacción, requieren del control apropiado de la presión interna.

Además, es fundamental incorporar otros sistemas para asegurar la homogeneidad de los productos de reacción a través de un sistema de recirculación, y adicionalmente minimizar el contenido de humedad para evitar condensación de agua fuera del contenedor que pueda alterar el buen funcionamiento del mecanismo de muestreo y la bomba de recirculación.

A1.6 ADAPTACIÓN DE UN REACTOR CON CELDA DE INMERSIÓN Y SISTEMA DE ANÁLISIS DE GASES EN LÍNEA

En esta sección se muestra el diagrama completo para la construcción de un reactor fotocatalítico con celda de inmersión y sistema de medición de gases en línea.

A1.6.1 Descripción de elementos del Reactor

Cada uno de los elementos de la línea de recirculación, así como las condiciones del cromatógrafo de gases han sido descritos en el capítulo tres;

por lo que a continuación se describirán los elementos que se han incorporado para esta adaptación.

a) Fuente de radiación

Como fuente de radiación se seleccionó una lámpara de mercurio de alta presión (Senlights, HL400E-L) (figura A1.3). La lámpara está protegida por una celda de cuarzo (Aceglass) con 38 cm de longitud, diámetro interno de 31.4 cm y diámetro externo de 48.1 cm.

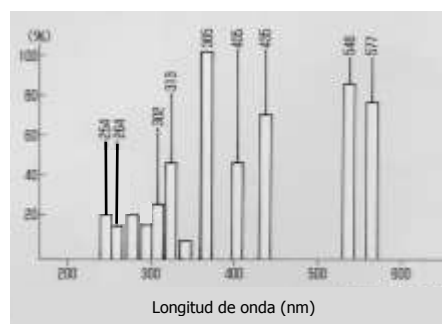
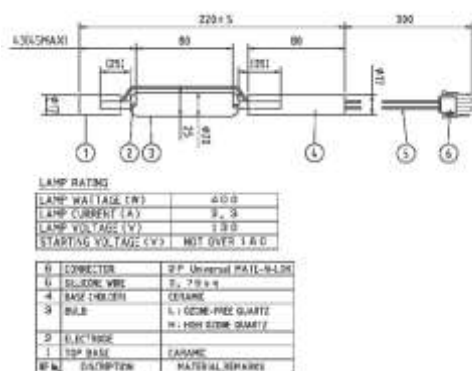


Figura A1.3.- Esquema de una lámpara de de mercurio de alta presión SenLights modelo HL400E-L (izquierda) y su espectro de emisión en términos de intensidad relativa (derecha). Cortesía de SenLights Co.

b) Cuerpo del reactor

El cuerpo del reactor tiene geometría cilíndrica y fondo plano (figura A1.4). El contenedor tiene 30 cm de altura y 7 cm de diámetro, y fue construido con base en las dimensiones de la celda de inmersión; de tal forma que la lámpara de mercurio es rodeada completamente por la suspensión. La celda se introduce a 2 cm de la base, a través de una abertura roscada (Aceglass) y se ajusta

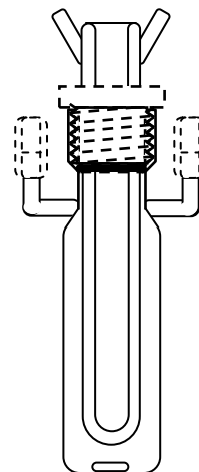


Figura A1.4.- Esquema del reactor con celda de inmersión.

herméticamente con un adaptador de Teflón[®] y un anillo de Viton[®]. Además se adicionaron dos brazos laterales en posición vertical, los cuales son necesarios para acoplar el cuerpo del reactor a la línea de circulación. El volumen del reactor fue calculado para almacenar 300 mL de suspensión.

c) Línea de circulación

La línea de circulación está constituida por un sistema de tuberías y válvulas de vidrio (Jyoung) soldadas, o acopladas mediante conectores para vacío (Swagelok, Ultratorr) o conectores tipo bola (Jyoung) (figuras A1.6 y A1.7). La homogeneización de la fase gaseosa se logra a través de una bomba

de pistón de vidrio para sistemas en vacío (Mizusu), la cual funciona mediante impulsos electromagnéticos en un rango de 5-10 A, y es capaz de generar flujos de 10 a 400 mL/min (figura A1.5).

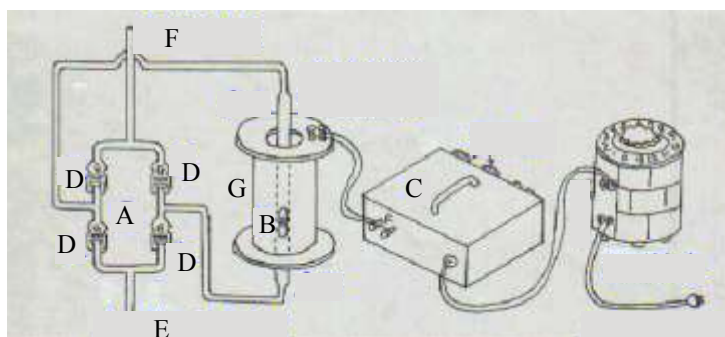


Figura A1.5.- Esquema de conexiones de una bomba de pistón de vidrio. Trampa de humedad (A), pistón (B), controlador (C), platos de vidrio poroso (D), entrada de gases (E), salida de gases (F) y tambor electromagnético (G). Cortesía de Misuzu Glassware.

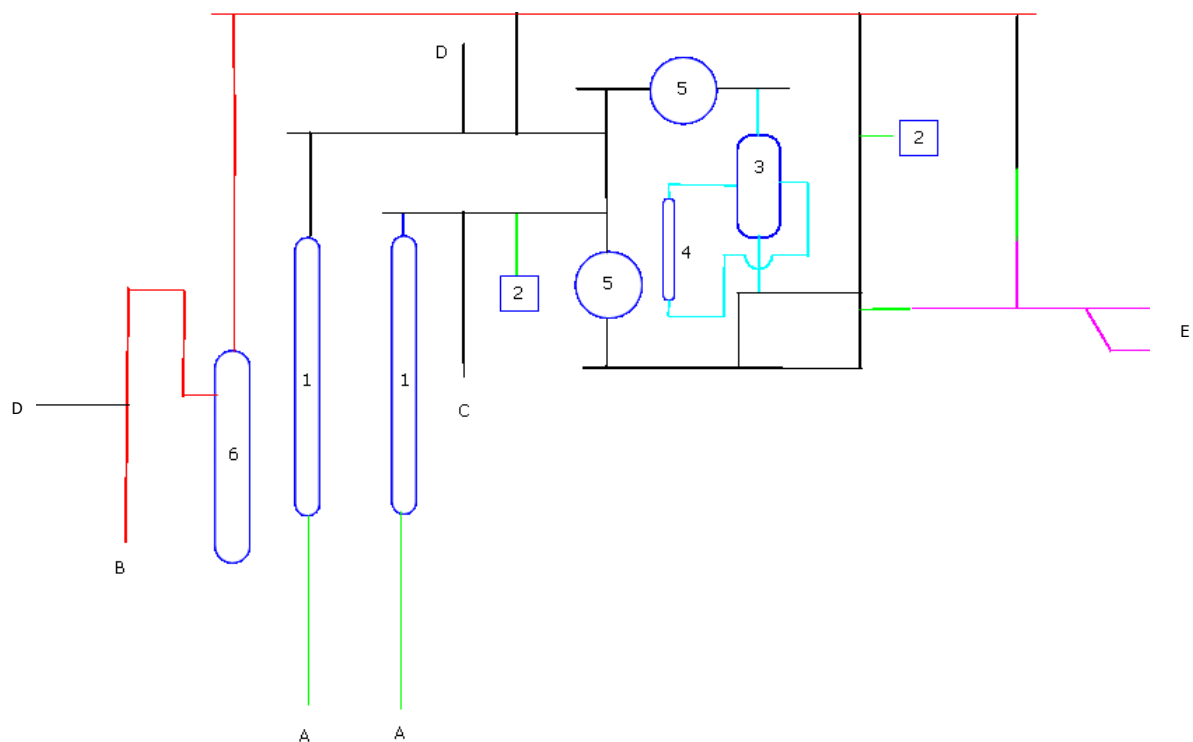


Figura A1.6.- Esquema del sistema para la medición de productos de reacción. Elementos: Refrigerante (1), sensor de presión (2), trampa de humedad (3), bomba de pistón (4), esfera para volumen muerto (5) y trampa de hielo (6). Accesos: Conexión al reactor (A), línea de vacío (B), línea de argón (C), línea de purga (D), y línea de muestreo (E). Diámetros de tubería: 1/2" (—), 5/16" (—), 1/4" (—), 3/8" (—), 1/8" (—).

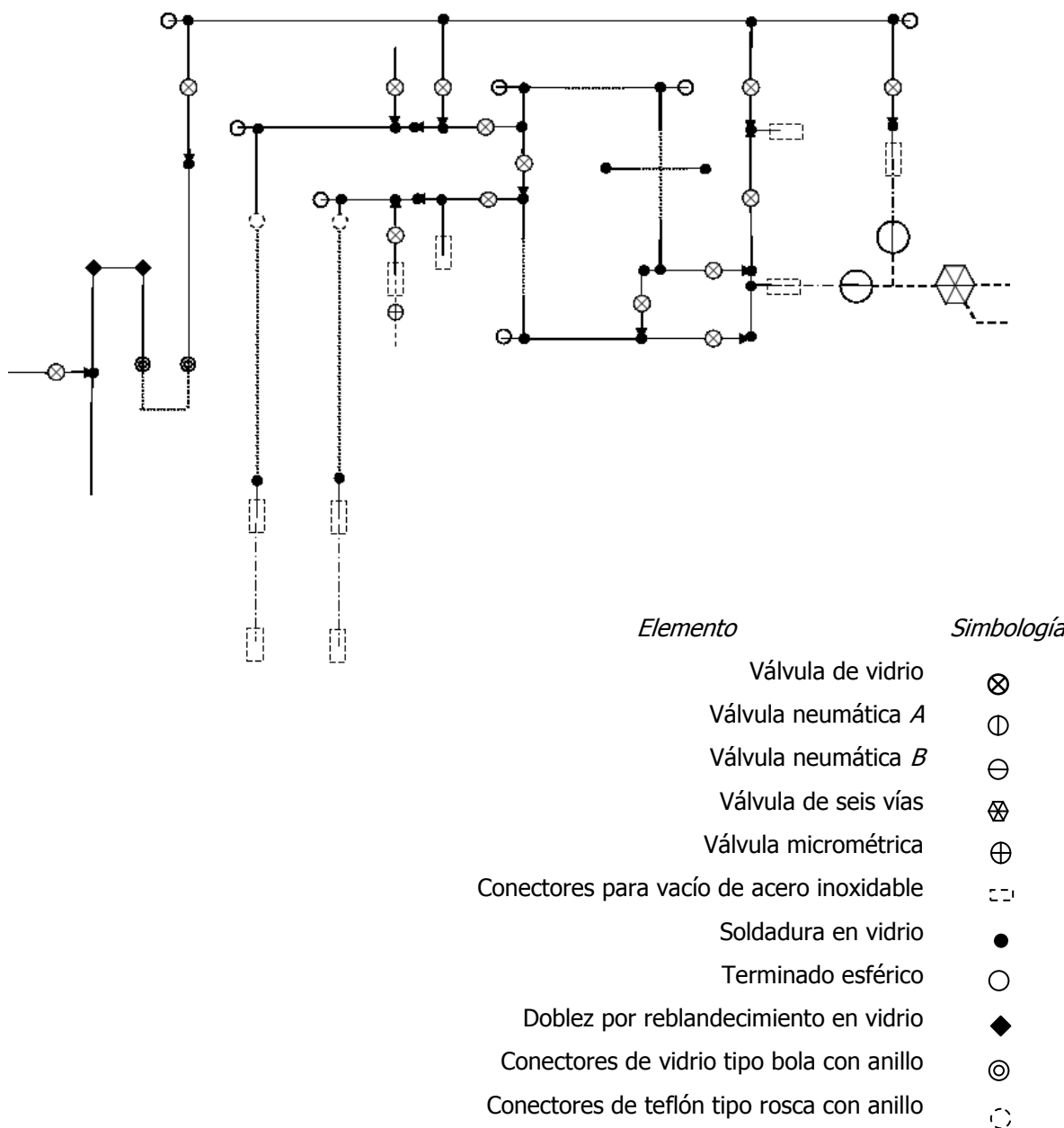


Figura A1.7.- Detalles para la construcción del sistema para la medición de productos de reacción. Tubería de vidrio (—), tubería rígida de acero inoxidable (---), tubería flexible de acero inoxidable (- · - ·), y dirección de cierre de válvula (→).

El arreglo propuesto permite aislar de forma independiente cinco regiones primarias dentro del sistema de reacción y más de diez secundarias (figura A1.8). Además de ayudar en la identificación de fugas dentro del sistema, las regiones de aislamiento sirven para controlar localmente la atmósfera interna del reactor y así satisfacer ciertos requerimientos operacionales.

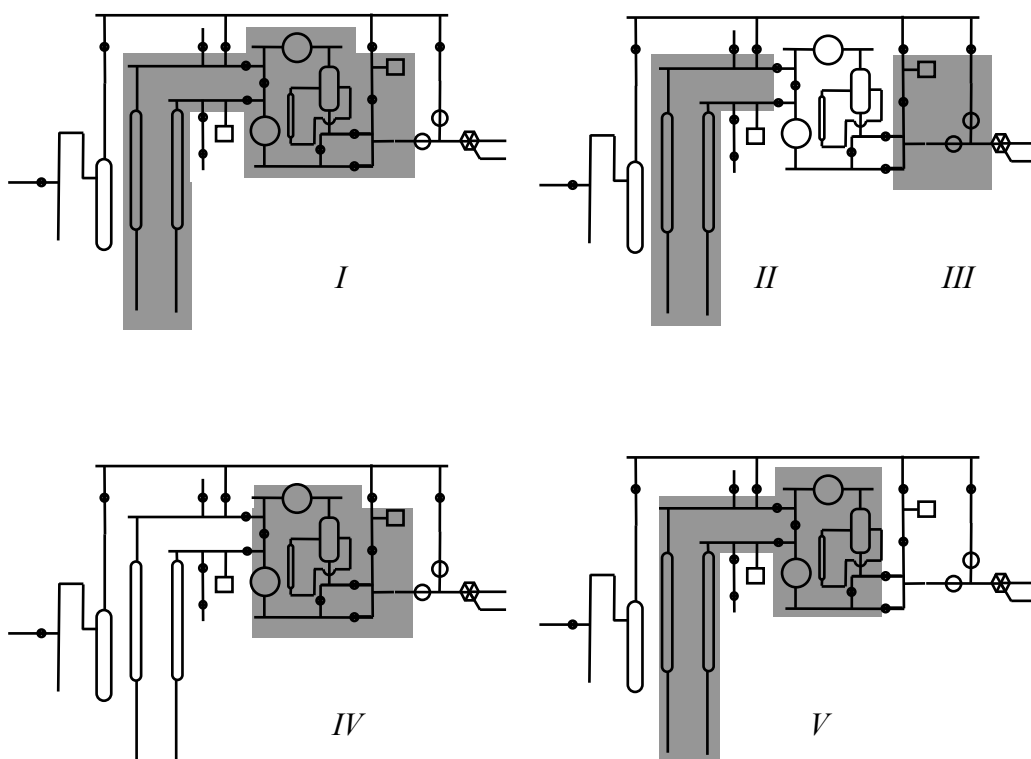


Figura A1.8.- Esquemas de las regiones primarias de aislamiento del sistema de recirculación (I-V).

La región *I* aísla el sistema de reacción durante las pruebas fotocatalíticas. La región *II* ayuda a identificar fugas en las uniones entre el cuerpo del reactor y el sistema de recirculación, y es importante durante el proceso de deaereación por burbujeo de argón en la suspensión. Las regiones

III y *IV* ayudan a evaluar el funcionamiento de la válvula de seis vías, ya que es un punto sensible a las fugas dentro del sistema. La región *V* es necesaria en el proceso de despresurización del cuerpo del reactor.

Gracias a la adaptación de dos sensores de presión y dos líneas de vacío posicionados estratégicamente, es posible monitorear continuamente la presión interna de cada región. Por otro lado, esta configuración permite incorporar una bomba de pistón de vidrio con trampa de humedad en tres de las cinco regiones primarias.

d) Puerto de muestreo

La inclusión de dos válvulas neumáticas (Swagelok) permite efectuar el muestreo de forma automática sin romper el vacío dentro del sistema de reacción. Esto se logra mediante una secuencia de apertura y cierre de las válvulas neumáticas, además del ciclo de evacuación, carga y descarga de la válvula de seis vías.

ARTÍCULOS PUBLICADOS CON ARBITRAJE INTERNACIONAL

Leticia M. Torres-Martínez*, Aracely Hernandez, J.C. Luna-Urzuu; Photocatalytic Behavior of the Ceramics Compounds with Similar Structures: $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ and $\text{A}_m\text{M}_{2n}\text{O}_{4n+1}$ ($\text{A}=\text{Li, Na, K; } m=2, n= 3$). Adv. In Tech, of Mat. And Mat Proc. J. (ATM). Vol.6 [2] 184-191 (2004).

PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTÍFICOS

Photocatalytic behavior of the Ceramic compounds with similar structures: $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$, $\text{A}_m\text{M}_{2n}\text{O}_{4n+1}$ ($\text{A}= \text{Li, Na, K; } m= 2, n= 3$). J.C. Luna-Urzuu, Leticia M. Torres-Martínez, Araceli Hernández and J. Rivera. 5th International Symposium on Eco-Materials Processing & Design; Nagoka, Japan. Enero 2004.

Descomposición Fotocatalítica Del Agua Mediante el uso de Materiales Cerámicos. J.C. Luna-Urzuu, L. L. Garza Tovar, Leticia M. Torres-Martínez and A. Martínez de la Cruz. XIV Internacional Materials Research Congress; Cancun, Mexico. Agosto 2005.

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis, la Dra. Leticia Torres Guerra quien ha sido el pilar de mi formación académica y a quien tengo en gran estima.

Al Profesor Inoue Yasunobu, por compartir sus experiencias en el campo de la fotocatalisis, y por darme la oportunidad de llevar a cabo la sección experimental de este trabajo en los Laboratorios de la Universidad Tecnológica de Nagaoka.

A mis maestros y compañeros, ya que este trabajo no hubiese llegado a estas instancias de no ser por su intervención y buenos consejos.

A mis padres, a quienes admiro profundamente por su apoyo incondicional.

A la UANL por ofrecer sus instalaciones y recursos docentes; y a CONACyT, por otorgarme una beca para llevar a buen término mis estudios de Maestría en Ciencias.

I. Q. JUAN CARLOS LUNA URZÚA

**Alumno de la Maestría en Ciencias con Orientación en
Ingeniería Cerámica**

Presente.-

Estimada I.Q. Luna Urzúa:

Por este conducto le comunico que su Tesis titulada **“Descomposición fotocatalítica del agua mediante el uso de los compuestos isoestructurales $\text{Na}_2\text{ZrTi}_5\text{O}_{13}$ y $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$ ”** ha sido evaluada y **APROBADA** por el Comité de Maestría.

Sin embargo, dicho Comité ha hecho llegar las siguientes observaciones y recomendaciones:

- a) *Cambió el título de la tesis.*
- b) *En la página 19, debe decir... $(30\text{m}^2/\text{g})$...*
- c) *Falta el autor en la referencia 45.*
- d) *“En base a ...” debe decir “con base en...”*
- e) *En el listado de referencias debe ir como entre apellido e iniciales.*
- f) *Actualizar la fecha.*
- g) *Corregir en la lista de abreviaturas:*
 - m^2 metros cuadrados,*
 - Å Ångstrom,*
 - Km^2 Kilómetros cuadrados.*
- h) *“a cabo” son dos palabras.*
- i) *Al citar las referencias dentro del texto mencionar al autor que aparece primero.*
- j) *El espectro emitido por el sol es más amplio que de 0.25 a 3.00 μm .*
- k) *En esta versión corregida siguen faltando las metas.*
- l) *No se incluye el diseño del reactor y variables estos puntos ya fueron en el dictamen anterior.*
- m) *Cuando es una patente en proceso se le escribe el nombre igual que cuando es un artículo en proceso se menciona a que revista se va a enviar.*

Haga Ud. las correcciones necesarias y traiga a esta Sub-Dirección la forma definitiva en la que su Tesis será repartida a los miembros del jurado asignados para el examen.

Su Tesis sirve como requisito parcial para la obtención del grado de **Maestría en Ciencias con Orientación a Ingeniería Cerámica**, y este comunicado de aprobación le permite a Ud. proseguir con los trámites necesarios para programar y sustentar el examen de grado.

Sin otro particular, quedo de Ud. con un atento saludo.

A T E N T A M E N T E

Monterrey, N.L. a 14 de Agosto de 2006

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

DR. JUAN MANUEL BARBARÍN CASTILLO
SUB-DIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO

c.c.p. Archivo
knz